



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

고리화 이리듐(III) 감광제를 포함하는
단일성분계 광촉매 물 분해 수소 생산에 관한
연구

2015 년 8 월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 영 광

공학석사 학위논문

고리화 이리듐(III) 감광제를 포함하는
단일성분계 광촉매 물 분해 수소 생산에 관한
연구

2015 년 8 월

서울대학교 대학원

재료공학부

김 영 광




고리화 이리듬(III) 감광제를 포함하는
단일성분계 광촉매 물 분해 수소 생산에 관한
연구

지도 교수 박 수 영

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2015 년 4 월

서울대학교 대학원
재료공학부 하이브리드재료전공
김 영 광

김영광의 석사 학위논문을 인준함
2015 년 6 월

| | | |
|-------|-------|--|
| 위 원 장 | 장 지 영 |  |
| 부위원장 | 박 수 영 |  |
| 위 원 | 남 기 록 |  |

초 록

고리화 이리듐(III) 감광제를 포함하는 단일성분계 광촉매 물 분해 수소 생산에 관한 연구

현재 주요한 에너지원으로 사용되는 화석연료는 에너지 매장량이 한정되어 있고 환경문제를 유발하기 때문에 친환경적인 재생에너지에 대한 수요가 커지고 있다. 이중 수소에너지는 산소조건하에 연소 시 부산물로 물을 형성하기 때문에 환경친화적이고 1 kg당 120 MJ의 높은 에너지를 생산할 수 있기 때문에 친환경 대체에너지로 주목 받고 있다.

수소는 반응성이 매우 커서 일반적으로 다른 원소들과 결합된 형태로 존재하기 때문에 현재 사용되고 있는 수소를 생산하는 방법은 모두 이러한 수소가 결합된 화합물로부터 수소를 분리하기 위한 방법들이다. 이중 96%에 해당하는 방법이 천연가스나 석탄, 기름등을 개질하는 방법에 해당한다. 하지만 이러한 방법들은 화석연료를 사용한다는 한계를 벗어날 수 없다. 그렇기 때문에 무한한 에너지원인 태양에너지와 물을 이용한 인공광합성 시스템이 수소를 생산하는 방법으로 주목 받고 있다.

인공광합성 시스템의 기본적인 원리는 다음과 같다. 먼저 구성요소는 빛을 흡수 할 수 있는 감광제 (Photosensitizer, PS), 수소이온을 환원할 수 있는 촉매 (water reduction catalyst, WRC),

H₂의 형성에 필요한 전자를 공급하고 감광제를 다시 기저상태로 변환시킬 수 있는 희생 시약 (sacrificial reagent, SR)이 중요한 구성요소로 사용된다. 이러한 구성요소들간의 전자전달은 시스템의 효율과 연관이 있는 중요한 요인으로 일반적으로 구성요소들이 독립적으로 존재하는 시스템에서는 용매 내에서 확산에 의해 전자를 전달하게 된다. 각 구성요소간의 전자전달 효율을 높이기 위해 다양한 금속 조합을 공유결합을 통해 연결하여 한 분자 내에서 광 흡수, 수소생산이 일어날 수 있는 Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device (PHEMD)에 대한 연구가 이루어지고 있다.

이러한 관점에서 본 연구는 PHEMD물질들을 합성하고 이들의 연결 리간드 구조에 따라 수소생산 특성이 달라지는 양상을 살펴보았다. Ru 착체에 비해 효율적인 감광능력을 갖는 Ir 착체를 사용하였으며 촉매로는 Ir 과 함께 사용했을 때 높은 효율을 보여준 Pt 착체와 Rh 착체를 사용하였다.

Chapter 2에서는 PHEMD를 형성할 때 나타나는 supramolecular species 특성과 large molecule 특성을 비교하였다. Supramolecular species 특성을 보이는 Ir(ppy)₂(420)PtCl₂ (Ir420Pt)의 경우 large molecule 특성을 보이는 Ir(ppy)₂(23dpp)PtCl₂ (Ir23dppPt), Ir(ppy)₂(25dpp)PtCl₂ (Ir25dppPt), Ir(ppy)₂(bpm)PtCl₂ (IrbpmPt)에 비해 10배 넘는 수소생산 활성을 보여주었다. Ir23dppPt, Ir25dppPt, IrbpmPt는 PHEMD를 형성하면서 본래 Ir과 Pt 착체가 가지고 있는 감광능력과 촉매적 활성이 변하였음을 확인하였고 금속 콜로이드를 형성하는 모습을 통해 균일 분자 광 촉매로서 효과적으로 기능하지 못한다는 결론을 내릴 수 있었다. 한편 Ir(ppy)₂(420) Rh(44dmbpy)Cl₂ (IrRh420)은 Ir420Pt와 마찬가지로 supramolecular species를 형성함에도 불구하고 수소 생산 활성이 기대에 미치지 못하는

모습을 보여주었다. 이것은 Rh 촉매가 수소생산 과정에서 변하는 양상과 관련이 있다고 생각하였고 chapter 3에서 이것에 대해 살펴보았다.

Chapter 3에서는 Ir-Rh-Ir triad인 $\{\text{Ir}(\text{ppy})_2(420)\}_2\text{RhCl}_2$ ($\text{Ir}_2\text{Rh}420$)을 합성하였고 chapter 2에서 연구한 $\text{IrRh}420$ 과 $\text{Ir}44\text{dmbpy}$, $\text{Rh}44\text{dmbpy}$ 로 구성된 다성분 시스템을 비교군으로 설정하였다. $\text{Ir}_2\text{Rh}420$ 은 2600의 높은 TON을 기록하였고 다성분 시스템 (TON = 160)과 $\text{IrRh}420$ (TON = 70)에 비해 수소생산 활성이 증가하였음을 확인하였다. 또한 $\text{Ir}_2\text{Rh}420$ 이 $\text{IrRh}420$ 에 비해 Rh^{I} 를 형성하기 유리하기 때문에 위와 같은 활성도의 차이가 나타났다고 설명할 수 있었다.

Chapter 4에서는 Ir-Rh-Ir triad의 연결 리간드 변형을 통한 수소생산 활성의 변화를 살펴보았다. 첫번째로 연결 리간드의 길이를 조절하여 Ir 감광제와 Rh촉매간의 광 유도 전자전달 속도를 변화시켰고 광 유도 전자전달 속도가 빠를수록 PHEMD시스템의 안정성이 증가하는 것을 확인하였다. 이것은 불안정한 Ir의 들뜬 상태(PS^* , PS^-)에서 Rh으로 빠르게 전자를 전달할 수 있기 때문에 분자의 안정성이 상대적으로 오래 유지 될 수 있었기 때문이라고 생각하였고 광분해 실험을 통해 이것을 확인하였다. 두번째로 연결 리간드 알킬 사슬의 연결위치를 달리한 $\text{Ir}_2\text{Rh}420$, $\{\text{Ir}(\text{ppy})_2(520)\}_2\text{RhCl}_2$ ($\text{Ir}_2\text{Rh}520$), $\{\text{Ir}(\text{ppy})_2(520)\}_2\text{RhCl}_2$ ($\text{Ir}_2\text{Rh}620$)을 합성하였고 $\text{Ir}_2\text{Rh}520$ 과 $\text{Ir}_2\text{Rh}620$ 이 낮은 분자 안정성에 의해 수소생산 효율이 $\text{Ir}_2\text{Rh}420$ 의 수소생산 효율보다 감소한 결과를 얻었다. DFT계산을 통해 연결위치의 변화가 분자 오비탈 준위를 변화시킴으로써 달라지는 Rh의 반결합성 오비탈과 Ir의 π 오비탈간의 접근성 차이가 Rh의 안정성에 영향을 주었다는 결론을 내릴 수 있었다.

주요어 : Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device, Ir 감광제, Rh
촉매, Pt 촉매, 물 환원 시스템,

학 번 : 2013-23816

Contents

| | |
|------------------------------------|------|
| Abstract | i |
| Contents | v |
| List of Abbreviations | vii |
| List of Figures | ix |
| List of Tables | xii |
| List of Schemes | xiii |

Chapter 1 도입 1

| | |
|---|----|
| 1.1 광촉매성 물 환원 시스템 | 2 |
| 1.2 수소생산 시스템에 활용되는 Ir 감광제 | 5 |
| 1.3 Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device (PHEMD)..... | 7 |
| 1.4 PHEMD의 supramolecular species, large molecular 특성 | 9 |
| 1.5 금속 콜로이드의 형성 | 10 |
| 1.6 참고문헌..... | 12 |

Chapter 2 연결 리간드의 구조를 달리한 Ir-Pt, Ir-Rh dyad의 수소생산 능력 평가..... 16

| | |
|------------------|----|
| 2.1 도입 | 17 |
| 2.2 실험 방법 | 20 |
| 2.3 결과 및 논의..... | 29 |
| 2.4 결론..... | 38 |
| 2.5 참고문헌..... | 39 |

**Chapter 3 높은 안정성을 바탕으로 우수한 수소생산
활성을 보이는 Ir-Rh-Ir triad 40**

| | | |
|-----|--------------|----|
| 3.1 | 도입..... | 41 |
| 3.2 | 실험 방법 | 44 |
| 3.3 | 결과 및 논의..... | 49 |
| 3.4 | 결론..... | 60 |
| 3.5 | 참고문헌..... | 62 |

**Chapter 4 Ir-Rh-Ir triad의 연결 리간드 구조조절을 통
한 분자의 안정성 변화와 이에 따른 수소생산 능
력 평가 65**

| | | |
|-----|--------------|----|
| 4.1 | 도입..... | 66 |
| 4.2 | 실험 방법 | 69 |
| 4.3 | 결과 및 논의..... | 82 |
| 4.4 | 결론..... | 97 |
| 4.5 | 참고문헌..... | 98 |

Abstract in English..... 99

List of Presentation 102

List of Abbreviations

| | |
|--------------------|--|
| ACT | acetone |
| C [^] N | cyclometalating ligand |
| DCM | dichloromethane |
| DMA | <i>N,N'</i> -dimethylaniline |
| DMF | <i>N,N'</i> -dimethylformamide |
| DMSO | dimethylsulfoxide |
| h | hour |
| HOMO | highest occupied molecular orbital |
| HRMS | high-resolution mass spectrometry |
| M | mole(s) per liter |
| MC transition | metal centered transition |
| MeCN | acetonitrile |
| MLCT transition | metal to ligand charge transfer transition |
| N [^] N | neutral ancillary ligand |
| PHEMD | Photo-Hydrogen-Evolved Molecular Device |
| PS | photosensitizer |
| SR | sacrificial reductant |
| TBAPF ₆ | Tetrabutylammonium hexafluorophosphate |
| TEA | triethylamine |
| THF | tetrahydrofuran |

| | |
|-----|---------------------------|
| TLC | thin layer chromatography |
| TOF | turnover frequency |
| TON | turnover numbers |
| WRC | water reduction catalyst |

List of Figures

| | | |
|-------------------|--|----|
| Figure 1.1 | 광 촉매성 물 분해 시스템의 두 가지 과정 | 4 |
| Figure 1.2 | 수소생산에 참여하는 금속의 수소생산 과정 | 4 |
| Figure 1.3 | supramolecular species와 Large molecule의 광화학적 전기화학적 특성 | 9 |
| Figure 2.1 | 시간에 따른 수소 생산 그래프. 20 ml 바이알에 0.5 μmol PHEMD, 2 ml H_2O , 2 ml DMA, 8 ml DMF를 넣고 400 nm이하 빛 차단필터를 착용한 300W Xe램프로 빛 을 조사..... | 29 |
| Figure 2.2 | PHEMD 물질들의 흡광스펙트럼. DMF를 용매로 사용 하여 측정함 | 31 |
| Figure 2.3 | a) Ir_{420}Pt , Ir_{dmbpy} , dmbpyPt b) $\text{Ir}_{23\text{dppPt}}$ 의 분자 오 비탈 에너지 준위와 형태..... | 33 |
| Figure 2.4 | a) $\text{Ir}_{25\text{dppPt}}$, b) $\text{Ir}_{23\text{dppPt}}$ 의 수소생산 양상과 수은을 첨가한 샘플의 수소생산 양상 | 35 |
| Figure 3.1 | 시간에 따른 수소 생산 그래프. 20 ml 바이알에 0.5 μmol PHEMD, 2 ml H_2O , 2 ml DMA, 8 ml DMF를 넣고 400 ml이하 빛 차단필터를 착용한 300 W Xe램프로 빛 을 조사. 대조군인 다성분 시스템의 경우 triad와 dyad 각 시스템의 금속 비율에 맞는 농도로 실험 | 48 |
| Figure 3.2 | $\text{Ir}_2\text{Rh}_{420}$, IrRh_{420} , $\text{Ir}_{44\text{dmbpy}}$, $\text{Rh}_{44\text{dmbpy}}$ 의 순환전압 전류 법 측정. 각 물질은 0.1 M TBAPF_6 이 포함된 | |

| | | |
|-------------------|--|----|
| | MeCN로 50 μ M 샘플을 만들었고 100 mV/s의 스캔속도로 측정 | 50 |
| Figure 3.3 | PHEMD 물질들의 흡광스펙트럼. a) $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, Ir44dmbpy [Ir], Rh44dmbpy [Rh]의 흡광스펙트럼과 $2[\text{Ir}] + [\text{Rh}]$ 의 흡광계수 합을 계산하여 표기. b) IrRh420 , Ir44dmbpy [Ir], Rh44dmbpy [Rh]의 흡광스펙트럼 과 $[\text{Ir}] + [\text{Rh}]$ 의 흡광계수 합을 계산하여 표기. DMF를 용매로 사용하여 측정 | 52 |
| Figure 3.4 | PHEMD 물질들의 발광 스펙트럼. a) 50 μ M $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, 50 μ M Rh44dmbpy 와 100 μ M Ir44dmbpy 의 발광 스펙트럼. b) 50 μ M IrRh420 , 50 μ M Ir44dmbpy 의 발광 스펙트럼..... | 56 |
| Figure 3.5 | PHEMD 물질들의 TCSPC 측정 결과. DCM을 용매로 사용하여 측정..... | 57 |
| Figure 4.1 | 시간에 따른 PHEMD물질들의 수소 생산 그래프. 20 ml 바이알에 0.5 μ mol PHEMD, 2 ml H_2O , 2 ml DMA, 8 ml DMF를 넣고 400 ml이하 빛 차단필터를 착용한 300 W Xe램프로 빛을 조사 | 80 |
| Figure 4.2 | PHEMD물질들의 순환전압전류법 측정. 각 물질은 0.1 M TBAPF_6 이 포함된 MeCN으로 50 μ M 샘플을 만들었고 100 mV/s의 스캔속도로 측정..... | 82 |
| Figure 4.3 | PHEMD물질들의 흡광 스펙트럼. a) $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, b) $\text{Ir}_2\text{Rh440}$, c) $\text{Ir}_2\text{Rh460}$ 의 흡광 스펙트럼과 $2[\text{Ir}] + [\text{Rh}]$ 의 흡광계수 합을 계산하여 함께 표기. d) $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, | |

| | | |
|-------------------|---|----|
| | Ir ₂ Rh520, Ir ₂ Rh620 의 흡광 스펙트럼. DMF를 용매로 사용하여 측정..... | 87 |
| Figure 4.4 | PHEMD 물질들의 발광 스펙트럼. a) 50 μ M Ir ₂ Rh420, 50 μ M Ir ₂ Rh440, 50 μ M Ir ₂ Rh460 과 100 μ M Ir44dmbpy 의 발광 스펙트럼이고 b)는 이것의 정규화된 그래프. c) 50 μ M Ir ₂ Rh420, 50 μ M Ir ₂ Rh520, 50 μ M Ir ₂ Rh620 과 100 μ M Ir44dmbpy 의 발광 스펙트럼이고 d)는 이것의 정규화된 그래프. DMF를 용매로 사용하여 측정..... | 88 |
| Figure 4.5 | PHEMD 물질들의 TCSPC 측정 결과. DCM을 용매로 사용하여 측정..... | 89 |
| Figure 4.6 | 광 분해를 통한 PHEMD물질들의 흡광 스펙트럼 변화. 8 ml DMF, 2 ml H ₂ O, 2 ml TEA와 0.5 μ mol의 a) Ir44dmbpy, b) Ir ₂ Rh420, c) Ir ₂ Rh440, d) Ir ₂ Rh460를 20 ml 바이알에 넣고 400 ml이하 빛 차단필터를 착용한 300 W Xe램프로 빛을 조사하여 시간에 따른 흡광 스펙트럼의 변화를 살펴봄. e) 277 nm에서 PHEMD물질들의 흡광계수가 변화하는 양상을 정규화하여 나타냄..... | 91 |
| Figure 4.7 | DFT로 계산된 Ir ₂ Rh420, Ir ₂ Rh520, Ir ₂ Rh620의 LUMO ~ LUMO+5 까지의 에너지 준위와 분자 오비탈의 형태 | 93 |

List of Tables

| | | |
|------------------|--|----|
| Table 3.1 | Ir ₂ Rh420, IrRh420, Ir44dmbpy, Rh44dmbpy의 전기 화학적 준위..... | 50 |
| Table 3.2 | TCSPC측정 결과를 바탕으로 계산된 각 성분의 들뜬 상태 평균수명과 광 유도 전자전달 속도..... | 57 |
| Table 4.1 | PHEMD물질들의 전기 화학적 준위 | 82 |
| Table 4.2 | PHEMD물질들의 주요 광 물리적 특성 | 89 |

List of Schemes

| | | |
|-------------------|------------------------------------|----|
| Scheme 2.1 | PHEMD물질들의 화학 구조 | 19 |
| Scheme 2.2 | PHEMD물질들의 합성 | 21 |
| Scheme 3.1 | Ir, Rh 금속 착체와 PHEMD물질들의 화학 구조..... | 41 |
| Scheme 3.2 | Ir, Rh 금속 착체와 PHEMD물질들의 합성 | 43 |
| Scheme 4.1 | PHEMD물질들의 화학 구조 | 66 |
| Scheme 4.2 | PHEMD물질들의 합성 | 68 |

CHAPTER 1.

도입

1.1 광촉매성 물 환원 시스템

현재 주요한 에너지원으로 사용되는 화석연료는 에너지 매장량이 한정되어 있고 환경문제를 유발하기 때문에 친환경 재생에너지에 대한 수요가 커지고 있다.¹ 연구되고 있는 많은 대체 에너지원 중 수소(H_2)는 산소 존재 하에 연소되어 1 kg 당 120 MJ의 에너지를 생산할 수 있다. 이것은 1kg의 가솔린이 만들어 낼 수 있는 에너지인 44.4 MJ보다 2.7배 많은 에너지이고 연소되어 부산물로 물을 형성하기 때문에 깨끗하고 재생 가능한 대체에너지로 주목받고 있다.^{2,3} 그러나 수소기체는 가볍기 때문에 지구의 대기 속에서 1 ppm 정도의 농도로 매우 적게 존재한다. 게다가 자연에서 수소는 반응성이 매우 커서 다른 원소들과 결합된 형태로 존재하기 때문에 현재 사용되고 있는 수소를 생산하는 방법은 모두 이러한 수소와 결합된 화합물로부터 수소를 분리하기 위한 방법들이다. 이중 96%에 해당하는 방법이 천연가스나 석탄, 기름등을 개질하는 방법에 해당한다.⁴ 하지만 이런 방법들은 화석연료를 사용한다는 한계점이 있기 때문에 지속적으로 이용 가능한 에너지 생산원인 물을 분해하여 수소를 만드는 인공광합성 시스템이 주목받고 있다.^{5,6}

인공광합성 시스템의 기본적인 원리는 다음과 같다. 먼저 구성요소는 빛을 흡수할 수 있는 감광제 (photosensitizer, PS), 수소이온을 환원할 수 있는 촉매 (water reduction catalyst, WRC), H_2 의 형성에 필요한 전자를 공급하고 감광제를 다시 기저상태로 변환시킬 수 있는 희생 시약 (sacrificial reagent, SR)이 중요한 구성요소로 사용된다. 감광제가 빛을 흡수하여 들뜬 상태인 PS^* 상태가 되면 전자를 전달하는 희생시약과 전달받는 촉매가

존재하는 조건하에서 두 가지 종류의 전자 전달과정을 거치게 된다. Figure 1.1-a)와 같이 들뜬 상태의 감광제(PS*)에서 촉매로 전자를 전달한 후 희생시약으로부터 다시 전자를 받고 기저상태의 감광제로 돌아가는 산화소광과정 (oxidative quenching)과 Figure 1-b)와 같이 들뜬 상태의 감광제가 희생시약으로부터 전자를 받고 환원된 상태의 감광제가 된 후 전자를 촉매에 전달하는 환원소광과정 (reductive quenching)이 그 두 가지 과정이다.⁷ 두 가지 과정을 통해 촉매에 전자가 전달되고 촉매에서 실질적으로 수소를 생산하는 환원작용이 일어나게 된다.

수소생산을 위한 균일 분자 촉매 시스템에서 감광제와 촉매간의 전자 전달과 촉매에서 수소 생산되는 과정은 유기적으로 연결되어 있기 때문에 더 효율적인 시스템을 위해 촉매작용의 원리를 규명하기 위한 연구가 많이 이루어지고 있다.⁸ 일반적으로 촉매에서 수소를 생산하는 과정은 수소화물 중간체를 형성하는 과정을 통해 이루어 진다. ‘n’의 산화수를 갖는 금속이 (M^n) 두번의 $1 e^-$ 환원과정 후 수소이온이 부가 되면 M^nH 의 수소화물 중간체를 형성하게 된다 (Figure 1.2). 이것은 수소이온과의 반응을 통해 H_2 와 M^n 을 형성하는 불균일 분해과정 (heterolytic reaction)과 다른 수소화물 (M^nH)과 반응해 H_2 와 M^{n-1} 을 형성하는 균일 분해과정 (homolytic reaction)을 통해 수소를 형성한다. 두 가지 과정 모두 수소분자를 생성할 수 있으며 금속촉매는 수소생산에 다시 사용될 수 있는 산화상태가 된다.⁹

1.2 수소생산 시스템에 활용되는 Ir 금속 착체

효율적인 수소생산 시스템을 위해서 다양한 감광제과 촉매간의 조합이 연구되어 왔다. 다양한 전이금속착체 가운데 Ru 금속 착체, 대표적으로 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 은 가시광선 영역의 빛에 대한 흡광도가 높기 때문에 감광제로 많이 사용되어 왔지만 리간드의 분해에 관여하는 MC 준위가 낮게 위치해 있기 때문에 분자의 안정성이 떨어지고 리간드 구조 변형이 어려워 수소생산시스템의 감광제로 사용되기에 제한점이 있다.¹⁰ 이에 따라 Zn(II) porphyrin ¹¹, Re 금속 착체^{12,13}, Pt(II) 금속 착체¹⁴ 등의 다양한 감광제가 수소생산시스템에서 연구되어 왔지만 충분한 성능을 보여주지 못했다. 감광제로 사용되기 위해서는 가시광선 영역에서 강한 흡광 능력, 충분히 긴 들뜬 상태의 수명, 그리고 큰 전자전달 추진력이 필요하다. 그렇기 때문에 위의 요소들이 실현 가능할 수 있게 광물리적, 전기화학적 특성을 조절할 수 있는 능력도 중요하다. Bernard 그룹은 Ir 금속 착체를 감광제로 도입한 수소생산시스템에 대한 연구를 수행하였다. $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ 구조에서 고리화 리간드 ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$)와 보조리간드 ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$)를 바꿔가면서 HOMO, LUMO 에너지 준위를 조절할 수 있었고 충분히 긴 들뜬 상태의 수명과 큰 전자전달 추진력을 바탕으로 대표적인 Ru 금속 착체인 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{dmbpy})_3^{2+}$ 에 비해 높은 TON 을 기록하였다.¹⁵ 이렇게 Ir 착체가 수소생산시스템에서 Ru 착체에 비해 높은 성능을 보이는 것에 대해 광 유도 전자전달과정에서 주로 PS^- 상태를 형성한 뒤 전자를 전달하기 때문에 전자 전달 추진력이 크기 때문이라고 설명하였다.¹⁶ 또한 금속의 분해과정에 영향을 주는 MC 준위가 낮게 위치해 있는 Ru 착체에 비해 Ir 착체의 경우 MC 준위가 Ir 의 π 오비탈 에너지 준위로부터 보다 높은 위치에 형성되어 있기 때문에 분자안정성 측면에서도 더 유리하다.¹⁷

Bernard 그룹은 이러한 연구를 바탕으로 수소생산 촉매인 Pt 콜로이드에 흡착할 수 있는 pyridine 말단기를 갖는 보조 리간드를 Ir 금속 착체에 도입하여 8800 의 높은 TON 을 기록하였다.¹⁸ 또한 최근에는 우리 연구실에서 triphenylsilyl (TPS)를 보조 리간드에 도입하여 분자안정성을 높인 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{TPSbpy})]^+$ 와 Pt 콜로이드 촉매를 이용하여 17000 의 높은 TON 를 기록한 바 있다.¹⁹

1.3 Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device

감광제와 물 환원 촉매간의 전자전달 효율을 높이기 위해 이들을 공유결합을 통해 연결하여 각 구성요소간의 직접적인 전자전달을 유도하는 구조체에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔다. 2006 년에 ken sakai 그룹은 Ru-Pt dyad 구조를 발표하면서 이를 Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device (PHEMD)라고 명명하였다.²⁰ PHEMD 는 빛을 흡수하는 감광제와 수소를 생산하는 촉매가 공유결합이나 다른 이차적 힘에 의해 연결된 구조로 각 성분간의 직접적인 전자의 전달이 가능하기 때문에 수소생산효율의 향상을 기대할 수 있는 구조이다. 이러한 관점에서 Ru-Fe^{21,22}, Ru-Co^{23,24}, Ru-Pd^{25,26}, Ru-Rh^{27,28}, Zn porphyrin-Co²⁹, Zn porphyrin-Fe^{30,31}, Re-Fe, Ir-Co^{32,33}, 등 다양한 감광제와 촉매의 결합구조가 연구가 되고 있다. 이중 Brewer 그룹이 발표한 23dpp 를 연결 리간드로 하는 Ru-Rh-Ru triad 물질은 DMF, DMA, H₂O 가 포함된 시스템에서 1300 의 TON 을 기록한 유기용매가 포함된 PHEMD 시스템 중 가장 효율이 높은 시스템이다.³⁴

PHEMD 가 갖는 장점은 크게 두 가지 관점에서 살펴 볼 수 있다. 먼저 앞서 말한 것과 같이 전자전달의 효율과 연관되어 있다. 광분해 과정은 감광제가 들뜬 상태가 되고 희생시약에서 감광제로의 전자전달, 감광제에서 촉매로의 전자전달, 촉매에서 수소이온을 수소분자로 환원시키는 과정을 포함한다. 이중 감광제에서 촉매로 전자가 전달되는 과정은 일반적으로 들뜬 상태의 감광제와 촉매가 용매 내에서 확산되는 과정을 통해 이루어 진다. 하지만 PHEMD 는 공유결합이나 이차적 힘에 의해 결합되어 있기 때문에 각 성분간에

직접적으로 전자를 전달할 수 있고 광 분해 과정의 효율성이 높아질 수 있다.

다른 하나는 분자의 안정성을 높일 수 있다는 점이다. 감광제로 많이 사용되는 Ru 금속 착체와 Ir 금속 착체는 주로 보조 리간드가 분해되는 과정에 의해 활성이 저하된다.³⁵⁻³⁷ 이렇게 리간드가 분해되는 현상은 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 의 경우 들뜬 상태의 감광제가 MC 준위로 전자가 분포하는 과정에 의해 설명할 수 있는데 Ir 착체도 비슷한 과정을 통해 분해된다고 알려져 있다. 이외에도 보조 리간드의 분해를 설명할 수 있는 여러 과정들이 공통적으로 감광제의 들뜬 상태에서부터 기인한다.³⁸ 그렇기 때문에 감광제의 들뜬 상태는 광 분해과정에서 매우 필수적인 요소임과 동시에 분자의 안정성을 낮추는 원인이 된다. 이러한 관점에서 PHEMD 구조는 결합을 통해 감광제로부터 촉매로 전자전달을 빠르게 유도 하여 감광제의 들뜬 상태의 수명을 줄여줄 수 있고 분자의 안정성을 높여 줄 수 있다. Bernard 그룹과 Collomb 그룹에서 각각 Ir-Pt, Ru-Rh-Ru PHEMD 물질이 다성분 구조에 비해 분자의 안정성이 향상되었음을 보인 바 있다.^{39,40}

1.4 PHEMD 의 supramolecular species, large molecular 특성

전기화학적, 광화학적 관점에서 supramolecular species 는 개별적으로 독립된 특성을 갖는 성분으로 구성된 복합체로 정의된다.⁴¹ 이것은 구성 성분간에 상호작용하는 에너지가 다른 에너지 변화에 비해 작을 때 나타난다. Figure 3 에서 볼 수 있듯이 supramolecular species 는 들뜨는 과정에서 들뜬 상태가 A 나 B 에서 개별적으로 나타난다. 반면 들뜬 상태가 A 와 B 에 비편재되어 나타난다면 large molecule 이라고 할 수 있다. 비슷한 방식으로 supramolecular species 의 산화, 환원 현상은 A 나 B 에 개별적으로 나타나고 large molecule 의 경우 전자나 홀이 A 와 B 에 비편재되는 산화, 환원 현상이 나타난다.

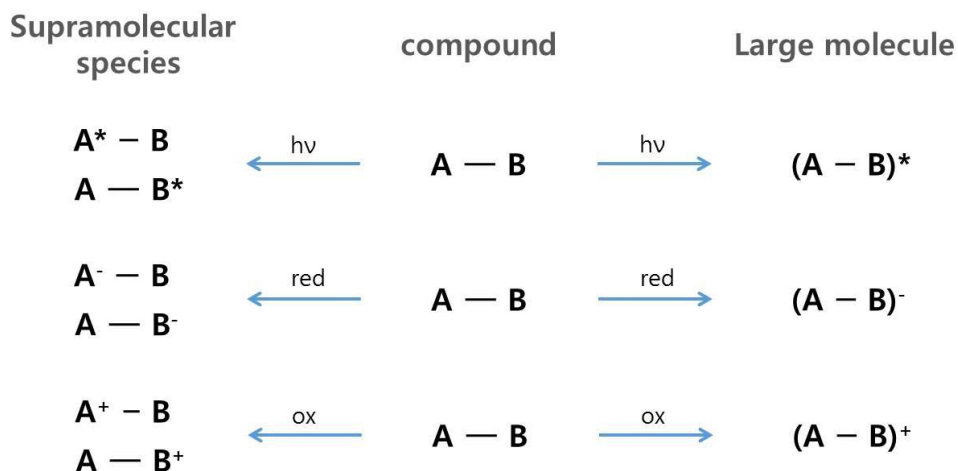


Figure 1.3 supramolecular species 와 Large molecule 의 광화학적 전기화학적 특성.

1.5 금속 콜로이드의 형성

수소생산시스템에서 수소를 생산하기 위해서는 높은 에너지가 사용되기 때문에 분자 촉매의 광 분해 현상이 발생할 수 있다. 광 분해된 분자 촉매는 콜로이드 상태의 금속이 되게 되고 일부 Pt 나 Pd 와 같은 금속의 경우 콜로이드 상태에서도 수소생산 활성이 나타날 수 있다. 이러한 경우 분자 촉매를 사용한 시스템의 수소생산 활성도가 분자 촉매에 의한 결과인지 콜로이드 상태의 금속에 의해 나타난 현상인지 확인할 필요가 있다.

Rau 그룹은 Ru 감광제와 Pd 촉매를 연결한 $(tbbpy)_2Ru(tpphz)PdCl_2$ 가 TEA 를 희생시약으로 사용하였을 때 60 의 TON 값을 기록하는 수소생산 활성이 있음을 보인바 있다. 하지만 콜로이드 형성여부에 대한 추가적인 실험은 하지 않았다.⁴² 이후에 Hammarstrom 그룹은 이것과 비슷한 PHEMD 시스템인 Ru-DMB-Pd 을 합성하고 수소생산 과정에서 콜로이드가 형성되는지 여부와 수소생산에 실제로 작용하는 촉매의 형태가 어떤 것인지 확인하고자 하였다. 이 시스템도 30 의 TON 값을 보이는 수소생산 활성이 있었다. 하지만 광조사 후 실제적인 수소생산이 되기까지 유도 시간이 존재하였고 수소생산이 완료된 샘플을 TEM 을 통해 살펴보았을 때 Pd 콜로이드가 형성되는 것을 확인하였다. 또한 XPS 를 통해 수소생산 초기 단계부터 콜로이드가 형성되는 것을 확인하였고 이 시스템에서 실제로 수소를 생산하는 촉매의 형태는 콜로이드라는 결론을 내린바 있다.⁴³

이처럼 균일 촉매 시스템에서는 시스템이 균일한 상태인지의 여부가 중요한 이슈가 된다. 시스템의 균일성 여부를 판단하는 방법은 몇 가지가 존재한다.⁴⁴ 첫번째로 수소가 생성되기까지의

유도 시간이 존재하는지의 확인하는 것을 통해 알 수 있다. 분자 촉매 시스템이 그 자체로 활성을 나타낼 수 있다면 광조사 후 수소가 곧바로 생성되게 되지만 그렇지 않고 새로운 형태가 되어 수소생산이 되게 되면 유도 시간이 생기게 되는 것이다. 활성을 나타내는 새로운 형태의 촉매는 콜로이드일 가능성이 있기 때문에 유도 시간이 존재하는 지 확인 하는 것은 균일성 여부를 판단하는 방법이 된다. 두번째 방법은 수은 중독 실험이다. 수은은 Pt 이나 Pd 과 결합하여 아말감을 형성하기 때문에 수소생산 시스템에 수은을 첨가하게 되면 금속 콜로이드가 아말감을 형성하고 촉매적 활성을 잃게 된다. 때문에 수은을 첨가한 샘플과 그렇지 않은 샘플의 수소생산 활성도를 비교함으로써 금속 콜로이드의 형성 여부를 구분할 수 있다. 이외에도 TEM 을 통해 직접적으로 콜로이드를 관찰할 수 있고 CS₂ 중독 실험, Crabtree 실험, XPS, 광산란 실험, 원심 분리 실험 등 다양한 방법을 통해 균일성 여부를 확인할 수 있다.

1.6 참고문헌

1. N. S. Lewis, D. G. Nocera, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 2006, 103, 15729-15735.
2. N. Armaroli, V. Balzani, ChemSusChem 2011, 4, 21-36.
3. J. L. Rowsell, O. M. Yaghi, Angewandte Chemie 2005, 44, 4670-4679.
4. N. Armaroli, V. Balzani, ChemSusChem 2011, 4, 21-36.
5. T. S. Teets, D. G. Nocera, Chemical communications 2011, 47, 9268-9274.
6. F. Wang, W.-G. Wang, H.-Y. Wang, G. Si, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, ACS Catalysis 2012, 2, 407-416.
7. E. D. Cline, S. Bernhard, CHIMIA International Journal for Chemistry 2009, 63, 709-713.
8. M. Kayanuma, T. Stoll, C. Daniel, F. Odobel, J. Fortage, A. Deronzier, M. N. Collomb, Physical chemistry chemical physics : PCCP 2015, 17, 10497-10509.
9. W. T. Eckenhoff, R. Eisenberg, Dalton transactions 2012, 41, 13004-13021.
10. K. Kalyanasundaram, J. Kiwi and M. Gratzel, Helv. Chim. Acta, 1978, 61, 2720-2730.
11. A. Kluwer, R. Kapre, F. Hartl, M. Lutz, A. Spek, A. Brouwer, P. Van Leeuwen, J. Reek, Proceedings of the National Academy of Sciences 2009, 106, 10460-10465.
12. B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, R. Alberto, Inorganic chemistry 2010, 49, 6453-6460.
13. W. G. Wang, F. Wang, H. Y. Wang, G. Si, C. H. Tung, L. Z. Wu, Chemistry, an Asian journal 2010, 5, 1796-1803.

14. P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 12576-12577.
15. J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, S. Bernhard, *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 7502-7510.
16. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Å kermark, L. Sun, *Inorganic chemistry* 2008, 47, 2805-2810.
17. L. L. Tinker, N. D. McDaniel, S. Bernhard, *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19, 3328-3337.
18. B. F. DiSalle, S. Bernhard, *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133, 11819-11821.
19. D. R. Whang, K. Sakai, S. Y. Park, *Angewandte Chemie* 2013, 125, 11826-11829.
20. H. Ozawa, M.-a. Haga, K. Sakai, *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 4926-4927.
21. J. Ekström, M. Abrahamsson, C. Olson, J. Bergquist, F. B. Kaynak, L. Eriksson, L. Sun, H.-C. Becker, B. Å kermark, L. Hammarström, *Dalton transactions* 2006, 4599-4606.
22. S. Ott, M. Borgström, M. Kritikos, R. Lomoth, J. Bergquist, B. Å kermark, L. Hammarström, L. Sun, *Inorganic chemistry* 2004, 43, 4683-4692.
23. A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave, *Dalton transactions* 2008, 5567-5569.
24. A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl, M. Fontecave, *Angewandte Chemie* 2008, 120, 574-577.
25. M. Karnahl, C. Kuhnt, F. W. Heinemann, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, B. Dietzek, *Chemical Physics* 2012, 393, 65-73.
26. S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angewandte Chemie International Edition* 2006, 45, 6215-6218.

27. T. Stoll, M. Gennari, J. Fortage, C. E. Castillo, M. Rebarz, M. Sliwa, O. Poizat, F. Odobel, A. Deronzier, M. N. Collomb, *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53, 1654-1658.
28. T. A. White, S. L. Higgins, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Angewandte Chemie* 2011, 123, 12417-12421.
29. P. Zhang, M. Wang, C. Li, X. Li, J. Dong, L. Sun, *Chemical communications* 2010, 46, 8806-8808.
30. L.-C. Song, M.-Y. Tang, S.-Z. Mei, J.-H. Huang, Q.-M. Hu, *Organometallics* 2007, 26, 1575-1577.
31. A. P. Samuel, D. T. Co, C. L. Stern, M. R. Wasielewski, *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 8813-8815.
32. A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave, *Dalton transactions* 2008, 5567-5569.
33. S. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki, K. Sakai, *Chemical communications* 2010, 46, 8466-8468.
34. J. Wang, T. A. White, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Chemical communications* 2011, 47, 4451-4453.
35. L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland, S. Bernhard, *Chemistry-A European Journal* 2007, 13, 8726-8732.
36. C. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H. A. Schwarz, N. Sutin, *Israel Journal of Chemistry* 1982, 22, 98-106.
37. J. R. Fisher, D. J. Cole-Hamilton, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1984, 809-813.
38. I. R. d. Moraes, S. Scholz, B. Lüssem, K. Leo, *Organic Electronics* 2011, 12, 341-347.
39. B. F. DiSalle, S. Bernhard, *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133, 11819-11821.
40. T. Stoll, M. Gennari, J. Fortage, C. E. Castillo, M. Rebarz, M. Sliwa, O.

- Poizat, F. Odobel, A. Deronzier, M. N. Collomb, *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53, 1654-1658.
41. V. Balzani, *Tetrahedron* 1992, 48, 10443-10514.
42. S. Rau, B. Schäfer, D. Gleich, E. Anders, M. Rudolph, M. Friedrich, H. Görls, W. Henry, J. G. Vos, *Angewandte Chemie International Edition* 2006, 45, 6215-6218.
43. P. Lei, M. Hedlund, R. Lomoth, H. Rensmo, O. Johansson, L. Hammarström, *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 26-27.
44. J. A. Widegren, R. G. Finke, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2003, 198, 317-341.

CHAPTER 2.

연결 리간드의 구조를 달리한 Ir-Pt, Ir-Rh
dyad 의 수소생산 능력 평가

2.1 도입

감광제와 촉매간의 전자전달이 확산에 의해 제한되는 것을 극복하기 위해 공유결합이나 이차적 힘을 통해 물리적 거리를 가깝게 유지함으로써 직접적인 전자전달을 의도한 PHEMD 구조가 제안되었고 여러 종류의 감광제와 촉매의 결합이 연구되어 왔다.¹ 주로 가시광선영역에서 높은 흡광 능력을 갖는 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 와 이것의 유도체들이 감광제로 많이 사용되어 왔다.² 하지만 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 유도체들은 착체의 분해에 관여하는 MC 준위가 낮게 위치해 있기 때문에 분자의 안정성이 다소 떨어지고 리간드의 선택을 통한 에너지 준위 조절이 어렵다는 단점이 있다.

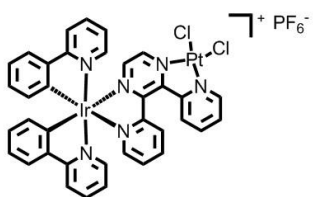
Bernard 그룹은 Ir 금속착체의 리간드 변형을 통한 수소생산 연구를 바탕으로 Ir 금속착체가 수소생산 시스템에서 감광제로서 높은 효율을 보이고 있고 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 에 비해서 우수한 능력을 갖고 있음을 보고하였다.³ 우리 연구실에서도 TPS 그룹을 Ir의 보조리간드인 bpy에 도입한 IrTPS와 colloidal Pt 조합으로 17000 TON의 높은 효율을 갖는 수소생산 시스템을 구현한 바 있다.⁴ Ir 금속 착체가 이와 같이 감광제로 우수한 성능을 갖고 있음에도 PHEMD 시스템에 적용한 연구는 보고된 바가 없다. PHEMD 시스템이 다성분 시스템에 비해 향상된 수소생산능력을 갖는다는 것이 여러 연구를 통해 밝혀져 왔기 때문에 감광제로서 뛰어난 성능을 보이는 Ir 금속 착체와 높은 효율의 물 환원 촉매를 연결하여 PHEMD 물질을 만든다면 경쟁력 있는 수소 생산 시스템을 만들 수 있을 것이라고 생각하였다.

Pt는 효율적인 촉매를 형성할 수 있는 금속으로 수소생산 시스템에서도 콜로이드나 분자의 형태로 수소생산 촉매로 많이

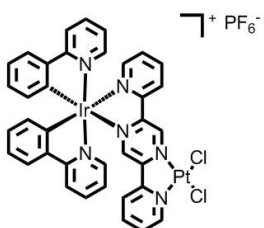
사용되어 왔다.⁵ 이에 따라 PHEMD 시스템에서도 수소생산 촉매로 사용되고 있으며 Ken Sakai 그룹에 의해 Ru 금속착체와 Pt 촉매를 연결한 PHEMD 에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{6,7} 앞서 말한 것과 같이 Ir 금속착체 또한 감광제로써 Pt 촉매와 결합했을 때 효율적인 수소 생산 활성도를 보이고 있기 때문에 Ir-Pt PHEMD 물질을 합성하여 수소 생산 능력을 알아보고자 하였다.

또한 PHEMD 시스템에서 Rh 을 촉매로 사용한 Ru-Rh-Ru triad 물질이 PHEMD 시스템 중 가장 높은 TON 값을 가지고 있기 때문에 Rh 을 이용한 Ir-Rh PHEMD 물질에 대해서도 연구해 보고자 하였다.⁸ Ir 감광제와 Rh 촉매를 사용하여 TEA/THF/H₂O 조건에서 5000 의 TON 을 기록한바 있고 이것은 Rh 촉매를 사용한 수소생산 시스템 중 가장 효율이 높은 시스템이었기 때문에 Ir-Rh PHEMD 시스템도 높은 효율을 기대할 수 있을 것이라 생각하였다.⁹

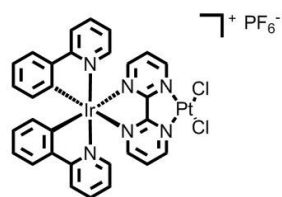
실험에 사용한 Ir-Pt, Ir-Rh dyad 는 Ir23dppPt, Ir25dppPt, IrbpmPt, Ir420Pt, IrRh420 총 5 가지 이다 (scheme 2.1). 사용된 연결 리간드의 형태에 따라 공액성을 통해 전자전달 속도의 향상을 기대하는 Ir23dppPt, Ir25dppPt, IrbpmPt 와 공액성이 없는 연결 리간드인 1,2-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])ethane (420)을 통해 연결한 Ir420Pt, IrRh420 과 같이 두 가지 그룹으로 나눌 수 있으며 연결 리간드의 특성에 따른 PHEMD 물질의 특성 변화를 살펴 보고자 하였다.



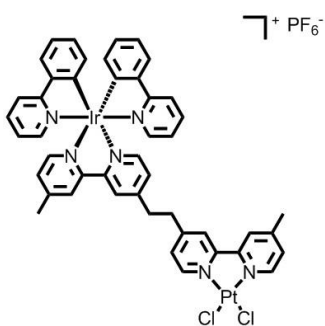
Ir23dppPt



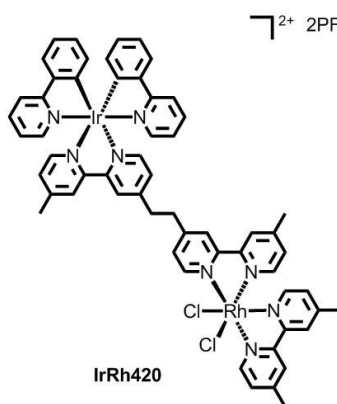
Ir25dppPt



IrbpmPt



Ir420Pt



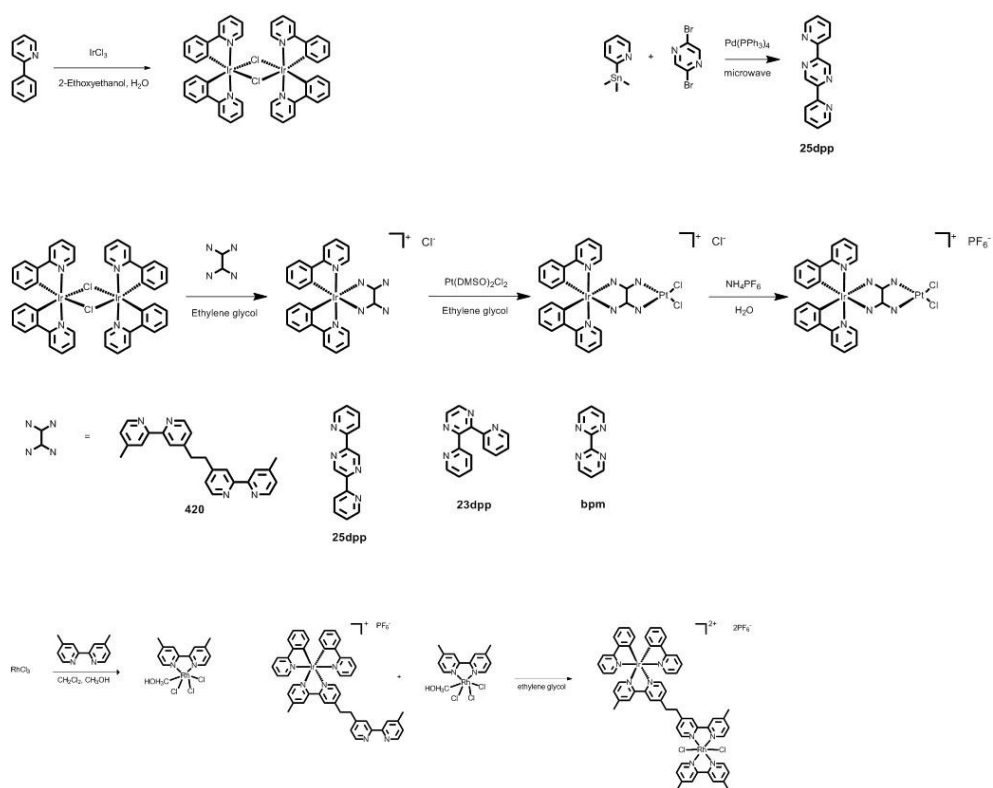
IrRh420

Scheme 2.1 PHEMD 물질들의 화학 구조.

2.2 실험 방법

공통적인 방법

구매가 가능한 시약은 Aldrich, 세진시아이, alfa aesar 등의 업체를 통해 구매하였고 도착하는 즉시 사용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 박층 크로마토그래피(TLC)를 통해 확인하였다. TLC 에서 이동하는 이동상의 위치는 UV 램프의 254, 365nm 빛을 이용해 확인하였다. 실리카 겔 크로마토그래피를 이용하여 물질을 분리하였으며 실리카 겔 60G (입자의 크기 : 0.015~0.040 mm) 를 고정상으로 사용하였다. 최종 정제된 물질은 ^1H NMR spectra 를 통해 물질의 합성 여부를 확인하였으며 Bruker AVANCE-300 NMR spectrometer 를 통해 측정값을 얻을 수 있었다. 또한 물질의 분자량 측정은 Gas Chromatography-Mass Spectrometer 를 사용하였다.



Scheme 2.2 PHEMD 물질들의 합성.

합성

Cyclometalated Ir μ -chloro-bridged dimer 인 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 는 Nonoyama에 의해 보고된 방법으로 합성하였다.¹⁰ 1,2-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])ethane (420)은 세진시아이에서 구입하였고 2,3-di(pyridin-2-yl)pyrazine (23dpp)와 2,2'-bipyrimidine (bpm)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

2,5-di(pyridin-2-yl)pyrazine (25dpp). Trimethyl(2-pyridyl)tin (1 g, 4.13 mmol), 2,5-dibromopyrazine (245 mg, 1.03 mmol), Pd(PPh₃)₄ (95.5 mg, 0.08 mmol)을 마이크로웨이브 반응용 시험관에 넣고 7 ml 의 THF 를 넣어주었다. 마이크로웨이브를 사용하여 110°C, 150W 로 4 시간동안 반응을 진행하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 DCM 을 사용하여 물질을 추출하였다. 혼합용액은 증발기를 이용하여 용매를 제거한 후 소량의 DCM 에 녹여 n-hexane:EA (2:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였고 흰색의 분말을 얻었다. (170 mg, 0.73 mmol) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.66 (s, 1H), 8.75 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 8.45 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.87 (dd, J = 7.7, 6.0 Hz, 1H), 7.47 - 7.31 (m, 1H)

[Ir(ppy)₂](420)PF₆ (Ir420) [Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (500 mg, 0.47 mmol) 과 1,2-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])ethane (420) (137 mg, 0.37 mmol)을 50 ml ethylene glycol에 녹였다. 150°C 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200ml의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2시간동안 교반하였다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (700 mg, 0.69 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.86 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.31 (d, J = 19.6 Hz, 2H), 8.24 (s, 2H), 7.91 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 7.71 (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.30 (s, 2H), 7.13 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.20 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 3.16 (s, 4H), 2.43 (s,

6H).

[Ir(ppy)₂(420)PtCl₂]PF₆ (Ir420Pt). Ir420 (200 mg, 0.24 mmol) 과 *cis*-dichlorobis(dimethyl sulfoxide)platinum(II) (98 mg, 0.24 mmol) 을 50 ml ethylene glycol 에 녹였다. 100°C 아르곤 분위기에서 8 시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하였다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:MeOH (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (160 mg, 0.13 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.28 (dd, J = 9.0, 6.1, 2H), 8.80 - 8.70 (m, 4H), 8.50 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.27 - 8.23 (m, 2H), 7.91 (d, J = 6.5, 4H), 7.73 - 7.51 (m, 6H), 7.18 - 6.86 (m, 6H), 6.18(d, J = 7.5 Hz, 2H), 3.23 (s, 6H); HRMS (FAB, positive) m/z 1132.18 ([M-PF₆]⁻]; calcd.: 1132.18 m/z).

[Ir(ppy)₂(bpm)PtCl₂]PF₆ (IrbpmPt). 두 단계의 반응을 하나의 RB 에서 연속으로 수행하였다. 먼저 [Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (268 mg, 0.25 mmol) 과 bpm (79.3 mg, 0.5 mmol)을 30 ml ethylene glycol 에 녹였다. 160°C 아르곤 분위기에서 8 시간 동안 교반하였다. 충분히 반응이 진행된 혼합용액을 100°C 로 낮추었고 다음 반응을 위해 *cis*-dichlorobis(dimethyl sulfoxide) platinum(II) (211mg, 0.5mmol)을 10ml ethylene glycol 에 녹여 주사기로 RB 에 첨가하였다. 100°C 아르곤 분위기에서 8 시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g,

H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하였다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:MeOH (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 암갈색의 물질을 얻었다. (100 mg, 0.09 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.32 (d, J = 4.7 Hz, 1H), 8.27 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 6.3 Hz, 1H), 8.01 - 7.76 (m, 4H), 7.15 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 7.04 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 6.91 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6.17 (d, J = 7.7 Hz, 1H); HRMS (FAB, positive) m/z 924.06 ([M-PF₆]⁻; calcd.: 924.06 m/z).

[Ir(ppy)₂(23dpp)PtCl₂]PF₆ (Ir23dppPt). 두 단계의 반응을 하나의 RB에서 연속으로 수행하였다. 먼저 [Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (500 mg, 0.46 mmol) 과 23dpp (218 mg, 0.92 mmol)을 50 ml ethylene glycol에 녹였다. 160°C 아르곤 분위기에서 8 시간 동안 교반하였다. 충분히 반응이 진행된 혼합용액을 100°C로 낮추었고 다음반응을 위해 *cis*-dichlorobis(dimethyl sulfoxide) platinum(II) (393 mg, 0.92 mmol)을 10ml ethylene glycol에 녹여 주사기로 RB에 첨가하였다. 100°C 아르곤 분위기에서 8 시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200ml의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하였다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:MeOH (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 암갈색의 물질을 얻었다. (200 mg, 0.17 mmol) ¹H NMR (300 MHz, ACT) δ 9.15 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 8.31 (dd, J = 21.7, 8.8 Hz, 4H), 8.14 (t, J = 16.1 Hz, 4H), 8.06

- 7.89 (m, 4H), 7.81 (dd, $J = 16.0, 7.1$ Hz, 3H), 7.59 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 7.36 (t, $J = 6.5$ Hz, 1H), 7.22 (dd, $J = 15.2, 7.4$ Hz, 1H), 7.06 (dd, $J = 14.5, 6.9$ Hz, 1H), 7.03 - 6.79 (m, 4H), 6.31 - 6.24 (m, 1H), 6.21 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H); HRMS (FAB, positive) m/z 1000.09 ($[M-PF_6]^-$); calcd.: 1000.09 m/z).

$[Ir(ppy)_2(25dpp)PtCl_2]PF_6$ (Ir25dppPt). 두 단계의 반응을 하나의 RB에서 연속으로 수행하였다. 먼저 $[Ir(ppy)_2(\mu-Cl)]_2$ (324 mg, 0.3 mmol) 과 25dpp (141 mg, 0.6 mmol)을 50 ml ethylene glycol에 녹였다. 160°C 아르곤 분위기에서 8시간 동안 교반하였다. 충분히 반응이 진행된 혼합용액을 100°C로 낮추었고 다음반응을 위해 *cis*-dichlorobis(dimethyl sulfoxide) platinum(II) (255 mg, 0.6 mmol)을 10 ml ethylene glycol에 녹여 주사기로 RB에 첨가하였다. 100°C 아르곤 분위기에서 8시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200 ml의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2시간동안 교반하였다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하여 암갈색의 물질을 얻었다. (70 mg, 0.06 mmol) ¹H NMR (300 MHz, ACT) δ 10.70 (s, 1H), 8.95 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 8.82 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.48 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.42 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 8.35 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.25 (dd, $J = 11.5, 6.4$ Hz, 3H), 8.03 - 7.90 (m, 5H), 7.87 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 7.67 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.23 - 6.93 (m, 6H), 6.47 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 6.30 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H).

[RhCl₃(44dmbpy)(CH₃OH)]. RhCl₃ • 3H₂O (205 mg, 0.47 mmol) 와 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (130 mg, 0.43 mmol)을 DCM 과 메탄올이 1:1 로 혼합된 30 ml 용액에 각각 따로 녹였다. 55℃ 의 아르곤 분위기에서 드롭방식으로 4,4'-dmbpy 를 Rh 이 포함된 용액에 넣어주었고 3 시간동안 교반하였다. 반응이 완료된 후 침전물을 여과장치를 통해 거르고 여과액은 증발기로 용액을 모두 증발시킨 후 MeCN 에 다시 녹였다. 이것을 다시 diethyl ether 에서 재침전으로 정제하여 베이지색 물질을 얻었다. (200 mg 0.47 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.47 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 9.00 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.56 (d, J = 10.2 Hz, 2H), 7.68 (dd, J = 11.4, 5.9 Hz, 2H), 2.84 (s, 3H), 2.59 (t, J = 11.9 Hz, 7H).

[Ir(ppy)₂(420)Rh(44dmbpy)Cl₂]2PF₆ (IrRh420). RhCl₃(44dmbpy)(CH₃OH) (84 mg, 0.2 mmol) 와 Ir420 (200 mg, 0.38 mmol) 을 80 ml ethylene glycol 에 녹였다. 100℃ 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 300 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하였다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색물질을 얻었다. (150 mg, 0.11 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.49 (dd, J = 15.6, 6.8 Hz, 2H), 8.94 - 8.55 (m, 6H), 8.26 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.04 - 7.94 (m, 2H), 7.91 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 7.65 (ddd, J = 35.2, 16.6, 7.7 Hz, 8H), 7.46 - 7.04 (m, 4H), 7.00 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 6.89 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 6.28 - 6.09 (m, 2H), 3.38 (d, J = 14.2

Hz, 5H), 3.21 (s, 5H), 2.72 (s, 4H). 1.25 (s, 1H), 0.86 (s, 1H) HRMS (FAB, positive) m/z 1369.2 ($[M-PF_6]^-$; calcd.: 1369.2 m/z).

수소생산실험

수소생산에 사용한 샘플에는 모두 PHEMD 물질 0.5 μ mol, DMA 2 mL, DMF 8 mL, H₂O 2 mL 가 포함되었다. 20 ml 바이알에 혼합용액을 넣어주었고 아르곤가스를 연속적으로 주입시켜 주면서 바이알과 가스 크로마토그래피 (Agilent 7890A)의 루프를 30 분간 아르곤으로 충전시켜 주었다. 샘플은 300 W Xe lamp 에 400 nm 이하의 파장을 차단하는 필터를 장착하여 광조사하였고 30 분마다 한번씩 자동으로 2 ml 의 샘플 루프에 주입된 기체안에 포함된 수소의 양을 측정하여 단위 시간당 발생하는 수소의 양을 기록하였다. Molecular sieve 5A 칼럼을 사용하였고 496 ppm H₂ 가 포함된 혼합가스를 표준 가스로 사용하여 보정하였다.

측정 장비

흡광 스펙트럼은 Shimadzu UV-1650-PC 를 사용하여 250 부터 900 nm 까지 측정하였다. 순환전압전류법을 이용한 실험은 Princeton Applied Research Potentiostat / Galvanostat Model 273A 을 사용하여 측정하였다. Glassy-carbon 작용 전극, 백금 상대 전극, Ag/Ag⁺ 기준전극을 사용하였다. 질소로 샘플을 충전시킨 후 MeCN 용매에서 TBAPF₆ 를 지지 전해질로 사용하였고 100 mV/s 의 스캔 속도로 측정하였다.

DFT 계산

PHEMD 물질들의 기저 상태의 에너지를 density functional theory (DFT)의 B3LYP level 로 계산하였다. 모든 계산은 Gaussian 09 를 통해 이루어졌다.

2.3 결과 및 논의

2.3.1 수소생산실험

수소생산 실험은 모두 DMF/H₂O 혼합 용액 내에서 진행되었고, TON (turnover number)과 TOF (turnover frequency, h⁻¹)는 수소생산 촉매인 Pt 와 Rh 에 두 개의 전자가 전달되는 과정을 한번의 turnover 로 산정하여 계산하였다. Figure 2.1 을 통해 알 수 있듯이 다섯가지 PHEMD 물질이 모두 수소생산조건하에 수소를 생산하는 능력이 있음을 보여주었다. 이중 Ir420Pt 가 가장 수소생산효율이 높은 결과를 보였다. 40 시간의 광조사 결과 2300 의 TON 을 기록하였고 110 h⁻¹ 의 초기 TOF 값을 보였다. 40~260 의 TON 을 기록한 다른 PHEMD 물질들에 비해 10 배 이상의 수소를 생산하였다. IrRh420, Ir23dppPt, Ir25dppPt, IrbpmPt 는 각각 70, 64, 260, 34 의 TON 값을 기록하였다. 광조사가 시작되자마자 수소를 생산하는 Ir420Pt 와 IrRh420 과는 달리 Ir23dppPt, Ir25dppPt, IrbpmPt 의 경우 2~3 시간, 많게는 10 시간후부터 수소가 생산되었고 초기 TOF 값도 더 낮은 값을 보여주었다. 연결 리간드의 공액성확장을 통해 광유도 전자전달속도를 빠르게 유도하고 빠른 수소생산속도를 기대했던 PHEMD 물질들보다 오히려 알킬사슬로 연결한 PHEMD 물질들이 더 활발하게 수소를 생산하는 모습을 보여주었다.

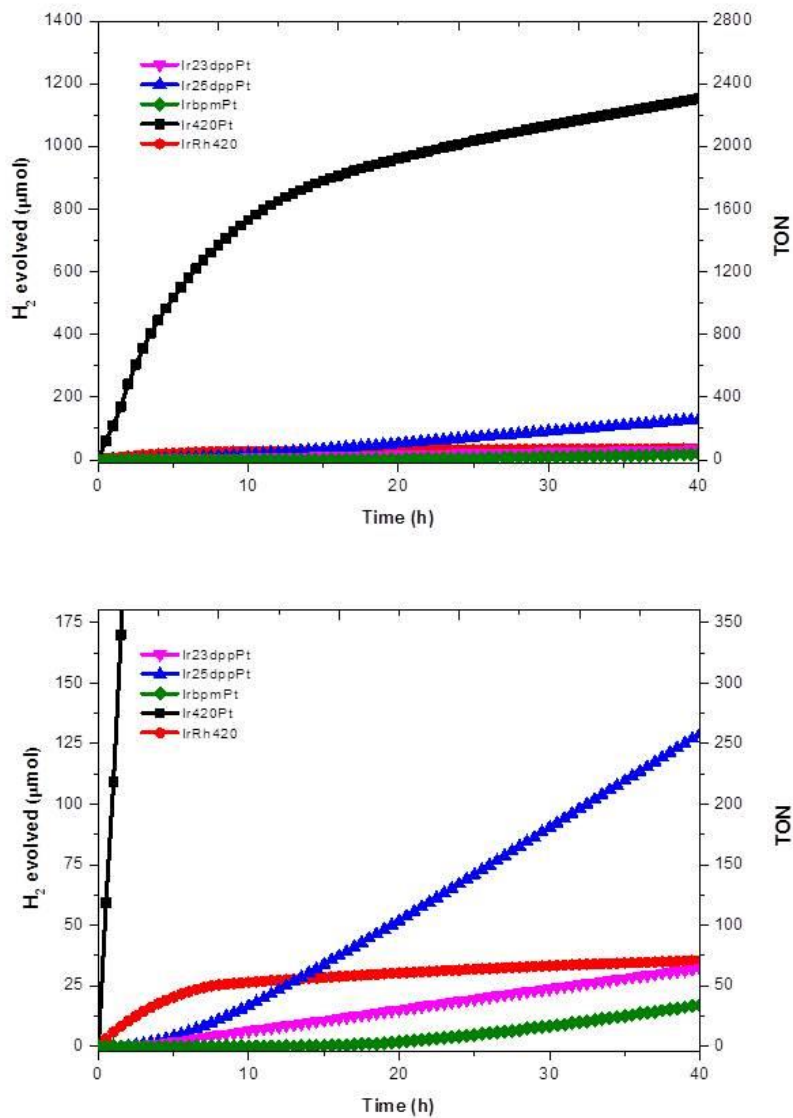


Figure 2.1 시간에 따른 수소 생산 그래프. 20 ml 바이알에 0.5 μmol PHEMD, 2 ml H_2O , 2 ml DMA, 8 ml DMF를 넣고 400 ml 이하 빛 차단필터를 착용한 300 W Xe 램프로 빛을 조사하였다.

2.3.2 광 물리적 특성

Figure 2.2 는 PHEMD 물질들의 흡광도를 나타낸 그래프이다. Figure 2.2-b)는 Ir23dppPt 와 Ir 과 연결 리간드만 결합된 Ir23dpp, Irbpy, bpyPtCl₂의 흡광 스펙트럼이고 Figure 2.2-c), d)는 각각 Ir23dppPt, Ir23dpp 와 IrbpmPt, Irbpm 의 흡광 스펙트럼이다. Ir25dppPt, Ir23dppPt, IrbpmPt 세가지 물질은 모두 가시광영역($\lambda > 400\text{nm}$)에서 MLCT 준위에 의한 흡광능력 ($\epsilon < 1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)을 갖고 있다. 또한 550nm 이상의 파장에서 흡광현상을 보이고 있는데 이것은 Irbpy, bpyPtCl₂와 Ir 에 연결 리간드만 결합된 Ir25dpp, Ir23dpp, Irbpm 에서는 나타나지 않고 Ir 과 Pt 착체가 연결된 PHEMD 물질에서만 나타나는 새로운 흡광 스펙트럼이다. Figure 2.2-e) 는 Ir420Pt 와 Irdmbpy, dmbpyPt 의 흡광 스펙트럼을 나타내었고 Figure 2.2-f)는 IrRh420 과 Irdmbpy, Rhdmbpy 의 흡광 스펙트럼을 나타내었다. Ir420Pt 와 IrRh420 은 각각의 흡광 스펙트럼이 Ir 과 각 촉매의 독립된 흡광 스펙트럼의 합과 일치하는 모습을 보이고 있다. 앞선 연결 리간드에 공액성이 있는 세가지 PHEMD 물질이 Ir 과 Pt 의 독립된 흡광 스펙트럼에서는 나오지 않았던 파장영역에서 새로운 흡광 스펙트럼을 보였던 것과는 다른 모습이다. 이러한 결과를 바탕으로 Ir23dppPt, Ir25dppPt, IrbpmPt 은 PHEMD 를 형성하면서 large molecule 특성을 보이고, Ir420Pt, IrRh420 의 경우 supramolecular species 를 형성한다고 생각할 수 있다.

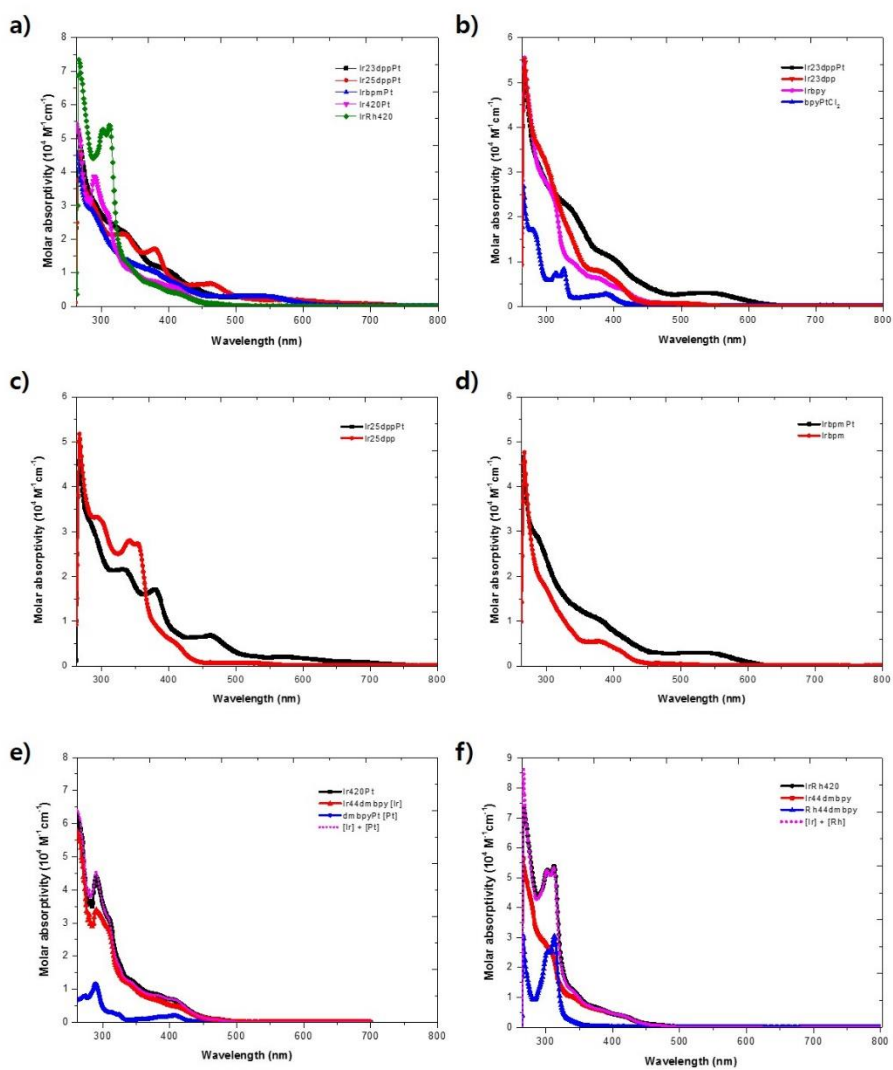


Figure 2.2 PHEMD 물질들의 흡광스펙트럼. DMF 를 용매로 사용하여 측정하였다.

2.3.3 DFT 계산

광 물리적 특성을 통해 살펴본 supramolecular 특성을 자세히 살펴보기 위해 density functional theory (DFT) 와 time-dependent density functional theory (TD-DFT) 계산을 수행하였다. Figure 2.3-a)는 Ir420Pt 와 Irdmbpy, dmbpyPt 의 분자 오비탈 에너지와 주요한 오비탈 형태를 나타낸 그래프이다. Irdmbpy 의 T_1 전이 (HOMO \rightarrow LUMO)는 Ir 금속 에서 보조리간드에 분포한 오비탈로의 전이이고 dmbpyPt 의 T_1 전이 (HOMO \rightarrow LUMO +1)는 Pt 의 d 오비탈에서 d^* 오비탈로의 전이이다. Ir420Pt 에는 Ir44dmbpy 와 dmbpyPt 의 주요 오비탈의 형태가 비슷한 에너지 준위에서 나타난다. 연결 리간드를 통해 감광제와 촉매를 연결한 구조임에도 원래 감광제와 수소생산 촉매가 갖는 오비탈 구조를 그대로 유지하면서 supramolecular species 특성을 보인다는 것을 알 수 있다. 이에 반면 연결 리간드의 공액성을 확장한 Ir23dppPt 의 경우 T_1 , T_2 전이에 참여하는 LUMO, LUMO +1 의 분자오비탈의 형태가 연결 리간드에 걸쳐 Ir 과 Pt 에 모두 관여하는 형태로 나타난다. 이러한 Ir 과 Pt 사이의 전기적 간섭은 PHEMD 를 구성하면서 본래 가지고 있던 Ir 과 Pt 의 특성을 변화시키고 흡광 스펙트럼에서 살펴본 것 과 같이 새로운 특성을 만들어 낸 것으로 보인다. 마찬가지로 Ir 의 감광제로서의 특성과 Pt 의 수소생산 촉매로서의 특성 또한 다소 변형되어 수소생산 결과에 영향을 주었다고 볼 수 있다.

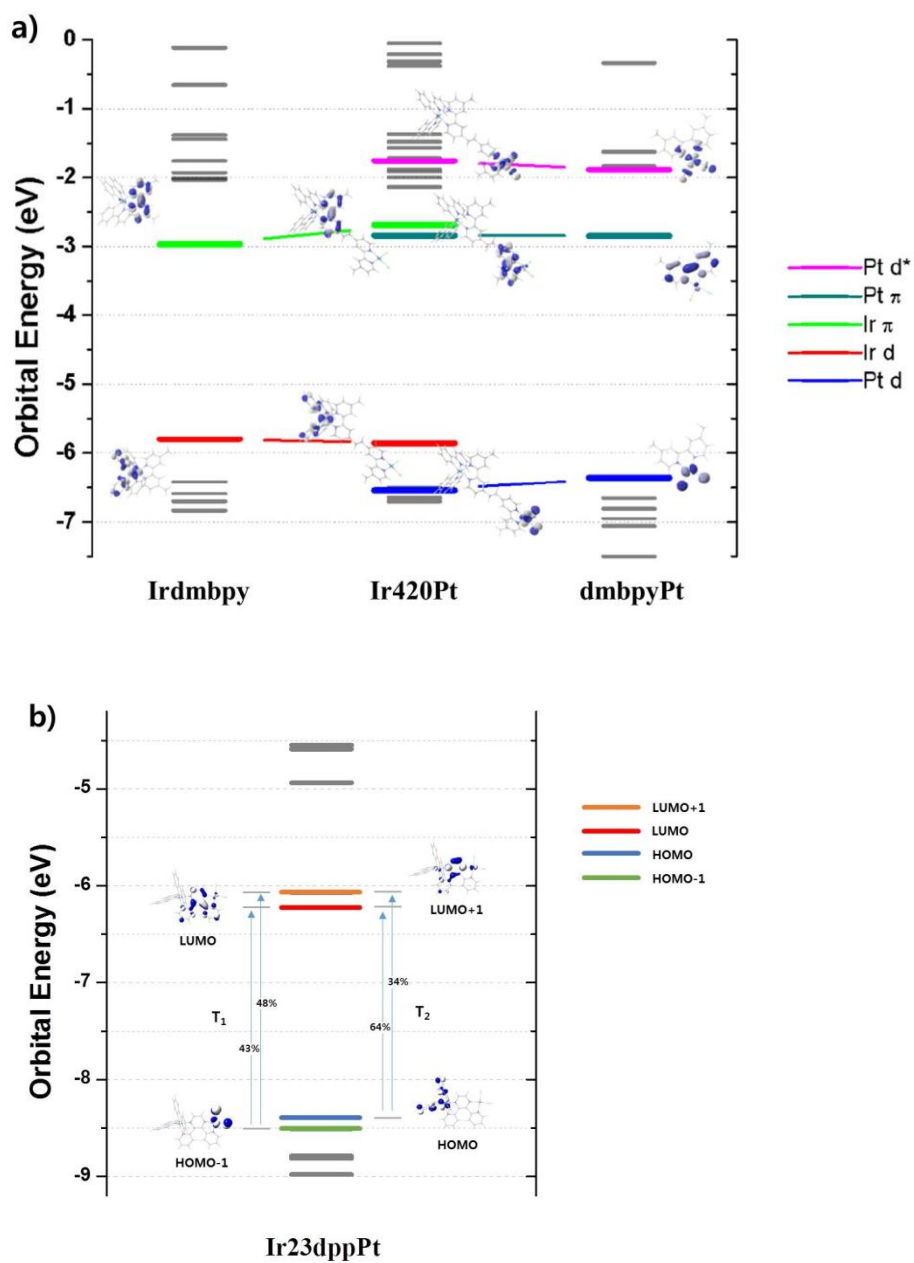


Figure 2.3 a) Ir420Pt, Irdmbpy, dmbpyPt b) Ir23dppPt 의 분자 오비탈 에너지 준위와 형태.

2.3.4 금속 콜로이드의 형성

금속 콜로이드의 형성은 균일 광 촉매 시스템에서 중요한 쟁점 중 하나이다. Pt 이나 Pd 의 경우 콜로이드 상태에서 광 촉매적 활성을 보이기 때문에 균일 분자 시스템에서 각 금속의 광 촉매적 활성을 연구할 때 활성이 있는 콜로이드 금속에 의해 실험 결과에 차이가 생길 수 있다. 우리가 연구한 Ir-Pt dyad 물질들에서도 금속 콜로이드가 형성되는 것과 같은 양상을 살펴볼 수 있었는데 그것은 먼저 수소생산 그래프를 통해 유추해 볼 수 있었다.(Figure 2.4) Ir420Pt 와 IrRh420 은 광 조사 후 바로 활성을 보이고 전체 수소생산과정 중 초기에 가장 활발하게 수소가 발생하는 반면 Ir23dppPt, Ir25dppPt 는 광 조사 후 2,3 시간이 지난 후부터 수소가 생산되기 시작하는 것을 볼 수 있고 IrbpmPt 의 경우 10 시간이 지난 후 활성이 나타나기 시작했다. 또한 시간이 지남에 따라 활성이 조금씩 증가하는 것으로 보았을 때 IrbpmPt, Ir23dppPt, Ir25dppPt 은 분자 자체가 수소생산활성을 지닌다기 보다 수소생산 활성이 있는 새로운 형태로 변형된 후 실제적으로 수소가 발생한다고 보았다. 활성이 나타나는 새로운 형태가 Pt 콜로이드인지를 확인하기 위해 수은 중독 실험을 수행하였다. Pt 콜로이드의 경우 수은과 만났을 때 아말감을 형성하여 촉매활성을 잃기 때문에 수소생산 조건에 추가로 500mg 의 수은을 첨가하여 수소생산 실험을 진행 하였다. Figure 4 에서 볼 수 있는 것과 같이 Ir25dppPt 와 IrbpmPt 의 경우 수은을 첨가하였을 때 수소생산 능력이 저하되는 현상을 볼 수 있다. 25 시간의 광조사 조건에서 140 의 TON 을 보이던 Ir25dppPt 의 경우 수은을 첨가한 실험에서 18 의 감소한 TON 값을 기록하였고 IrbpmPt 의 경우 수은을 첨가하였을 때 60 에서 20 으로 TON 값이 감소하였다. 이러한 결과로

미루어보아 Ir25dppPt 와 IrbpmPt 의 경우 수소생산 조건에서 금속 콜로이드를 형성하는 것으로 보인다.

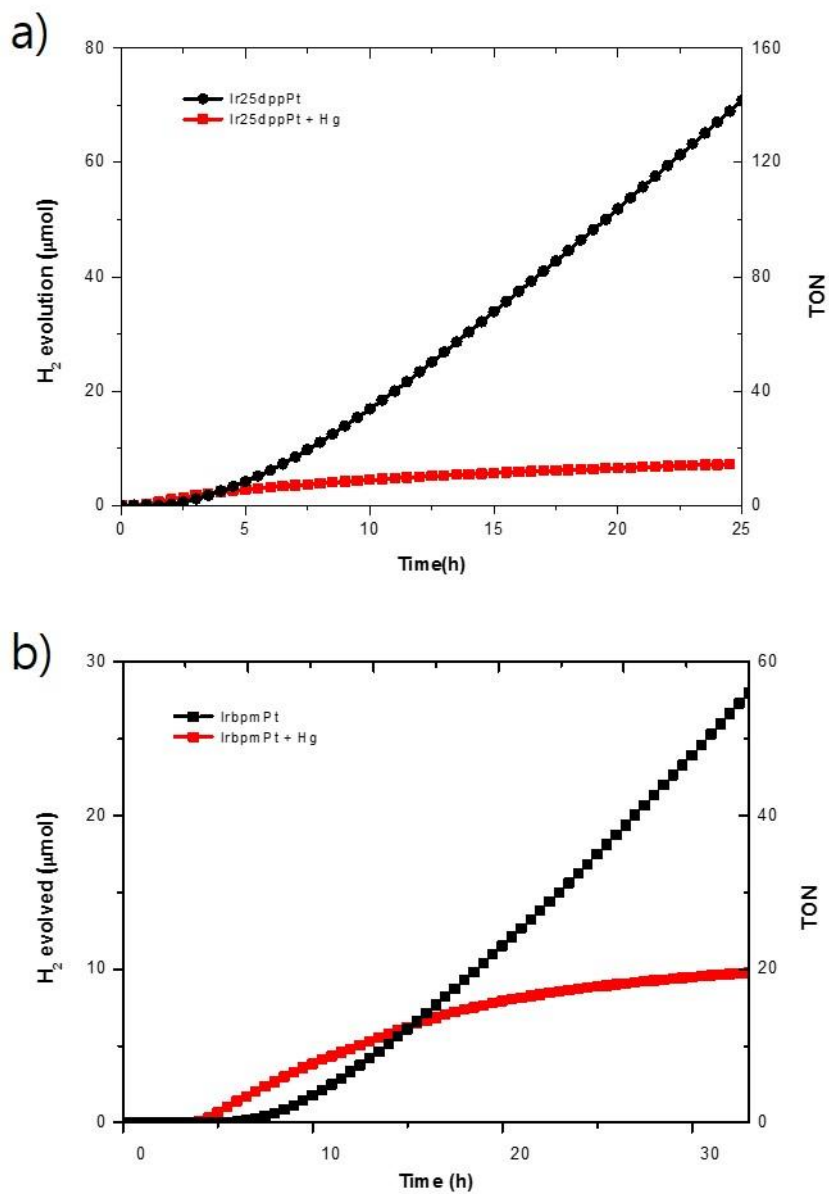


Figure 2.4 a) Ir25dppPt, b) Ir23dppPt 의 수소생산 양상과 수은을 첨가한 샘플의 수소생산 양상

2.4 결론

감광제로서 우수한 성능을 보이는 Ir을 Pt와 Rh 촉매에 연결한 5개의 PHEMD물질들을 합성하고 특성을 평가하였다. 이들은 연결 리간드의 특성에 따라 공액성이 확장된 형태의 Ir23dppPt, Ir25dppPt, IrbpmPt와 알킬사슬로 연결한 Ir420Pt, IrRh420으로 나눌 수 있었다. 수소생산실험을 통해 Ir420Pt가 가장 높은 2300의 가장 높은 TON을 보이고 있음을 확인하였고 나머지 4개의 PHEMD 물질들은 40~260 사이에 해당하는 TON을 보이며 supramolecular species를 형성하는 Ir420Pt의 수소생산 능력에 비해 낮은 수소생산 활성도를 보였다. DFT 계산과 흡광 스펙트럼 비교를 통해 Ir23dppPt, Ir25dppPt, IrbpmPt의 경우 Ir과 Pt이 연결되어 PHEMD를 형성할 때 large molecule을 형성하는 모습을 보여주었고 Ir의 감광제로서의 특성과 Pt의 수소생산 촉매로서의 특성이 다소 변형되어 비교적 낮은 수소생산 결과에 영향을 주었다고 볼 수 있다. 또한 Ir25dppPt, IrbpmPt의 경우 수은 중독 실험을 통해 확인한 바와 같이 Pt 콜로이드가 형성되는 모습을 보여주었다.

IrRh420의 경우 Ir420Pt와 유사하게 연결구조체를 형성하면서 supramolecular specie를 형성하는 모습을 보여주었다. 하지만 수소생산 활성은 Ir420Pt에 비해 현저히 낮은 모습을 보여주고 있다. Bernard 그룹이 발표한 Ir감광제와 Rh촉매를 함께 사용한 수소생산 시스템에서는 5000의 높은 TON을 보인바 있고 이때 사용한 Ir감광제와 Rh촉매는 우리가 사용한 그것들과 크게 다르지 않기 때문에 IrRh420이 보여준 75의 비교적 낮은 TON값은 다소 설명이 필요한 결과라고 볼 수 있다. 우리는 이것이 Rh촉매의 수소생산 과정과 연관이 있다고 생각을 하였고 chapter 3의 연구를 통해 자세히 알아보았다.

2.5 참고문헌

1. W. T. Eckenhoff, R. Eisenberg, Dalton transactions 2012, 41, 13004-13021.
2. K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Grätzel, Helvetica Chimica Acta 1978, 61, 2720-2730.
3. E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, Inorganic chemistry 2008, 47, 10378-10388.
4. D. R. Whang, K. Sakai, S. Y. Park, Angewandte Chemie 2013, 125, 11826-11829.
5. T. S. Teets, D. G. Nocera, Chemical communications 2011, 47, 9268-9274.
6. H. Ozawa, K. Sakai, Chemical communications 2011, 47, 2227-2242.
7. C. V. Suneesh, B. Balan, H. Ozawa, Y. Nakamura, T. Katayama, M. Muramatsu, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, K. Sakai, Physical chemistry chemical physics : PCCP 2014, 16, 1607-1616.
8. T. A. White, S. L. Higgins, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, Angewandte Chemie 2011, 123, 12417-12421.
9. E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, Inorganic chemistry 2008, 47, 10378-10388.
10. M. Nonoyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1974, 47, 767-768.

CHAPTER 3.

높은 안정성을 바탕으로 우수한 수소생산
활성을 보이는 Ir(III)-Rh(III)-Ir(III) triad.

3.1 도입

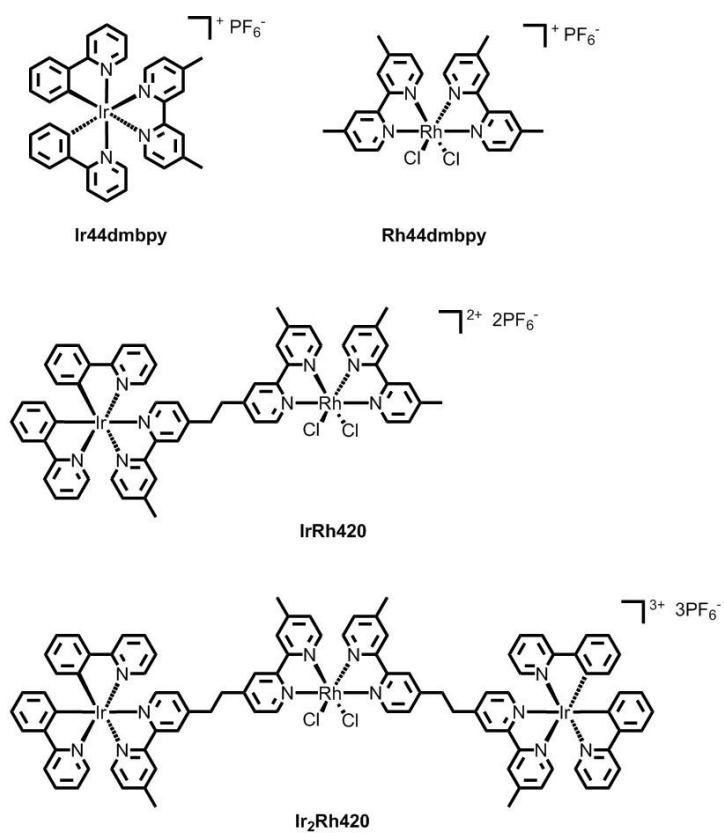
Oishi의 연구에 의해 wilkinson 촉매인 $\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{dpm})_3^{3-}$ 가 수소생산 시스템에서 광촉매적 활성을 보인다는 것이 밝혀진 이래로 Rh 금속 기반의 리간드 형태가 다른 다양한 수소 생산 촉매에 대한 연구가 이루어 졌다.¹⁻³ Rh 금속 착체는 균일 촉매 시스템 내에서 비교적 높은 수소생산 활성도를 갖고 있기 때문에 Ru, Ir 금속촉매 등의 감광제와 결합된 시스템으로 수소생산시스템에 많이 사용되어 왔다.⁴⁻⁷ 또한 촉매의 수소생산 과정이 다른 금속 촉매에 비해 잘 알려져 있기 때문에 연결구조를 만들 때 촉매 활동을 저해하지 않는 방향으로 구조를 설계할 수 있다는 장점이 있다.⁸

Rh을 이용한 PHEMD 물질은 주로 Ru 금속 착체와의 결합을 통해 연구되어 왔다. Brewer 그룹은 2,3-di(pyridine-2-yl)pyrazine (23dpp)를 연결 리간드로 사용하여 두 개의 Ru 감광제와 한 개의 Rh 촉매를 연결한 PHEMD물질에 대해 연구해왔다. $[\{(\text{TL})_2\text{Ru}(\text{dpp})\}_2\text{RhX}_2]^{5+}$ (TL = bpy, phen, Ph_2phen ; X = Cl, Br) 와 같은 형태의 Ru-Rh-Ru triad들을 통해 Rh에 전자가 축적되고 물을 수소분자(H_2)로 환원시킬 수 있는 능력이 있음을 보여주었다.⁹⁻¹¹ 말단리간드(TL)로 Ph_2phen 를 사용하고 Rh 에 연결된 할로젠 이온을 Br으로 치환하여 1300의 높은 TON값을 기록하였다. DMF/ H_2O 혼합용매에서 DMA를 희생시약으로 사용하였으며 유기용매와 물이 혼합된 시스템에서 PHEMD로는 현재까지 가장 높은 수소생산능력을 보여준 물질이다.¹² 또한 Collomb 그룹은 공액성이 없는 연결 리간드인 1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridinyl)]ethane (420)을 사용하여 Ru-Rh-Ru triad 를 합성하였다.¹³ 유기용매를 사용하지 않고 순수한 물만 사용했으며

희생시약은 아스코브르산 버퍼수용액을 사용하여 420의 TON를 기록하였다. PHEMD로는 유기용매를 사용하지 않고 순수한 물만 사용한 시스템에서 가장 높은 활성을 보인 물질이다.

Brewer 그룹은 23dpp를 연결 리간드로 사용하여 Ru-Rh dyad를 합성하여 수소생산 특성을 살펴본 바 있다. 말단 리간드로 Bpy를 사용한 Ru-Rh dyad를 사용하였을 때 같은 연결 리간드 구조의 triad가 820의 TON값을 보여준 것과는 다르게 수소 생산 활성도가 거의 나타나지 않았다. 이러한 현상에 대한 원인으로 수소생산과정에서 생성되는 Rh^I 의 평탄한 구조에 의해 분자간의 이합체화 현상이 생기고 이로 인해 Rh 촉매에 수소이온이 접근하는 것이 제한되면서 수소생산 활성도의 저하를 초래한다고 밝혔다.¹⁴⁻¹⁵

이와 같이 같은 연결 리간드를 사용한 구조임에도 triad에 비해 dyad의 활성도가 매우 떨어지는 현상을 통해 우리가 chapter 2에서 연구한 Ir-Rh dyad (IrRh420)도 Ir-Rh-Ir triad 로 연결할 경우 수소생산 능력의 향상을 기대해 볼 수 있을 것이라 생각하였다. 이에 따라 scheme 3.1과 같이 공액성이 없는 1,2-bis[4-(4'-methyl-2,2'-bipyridinyl)]ethane (420)을 연결 리간드로 사용하고 두 개의 Ir과 한 개의 Rh를 연결한 triad인 Ir_2Rh420 을 합성하였다. 이 triad 물질의 수소생산 능력과 전기화학적 특성, 광물리적 특성을 살펴보았고 $Ir44dmbpy$, $Rh44dmbpy$ 로 구성된 다성분 시스템과 IrRh420 dyad와의 비교를 통해 수소생산 활성도를 비교하여 살펴보았다.

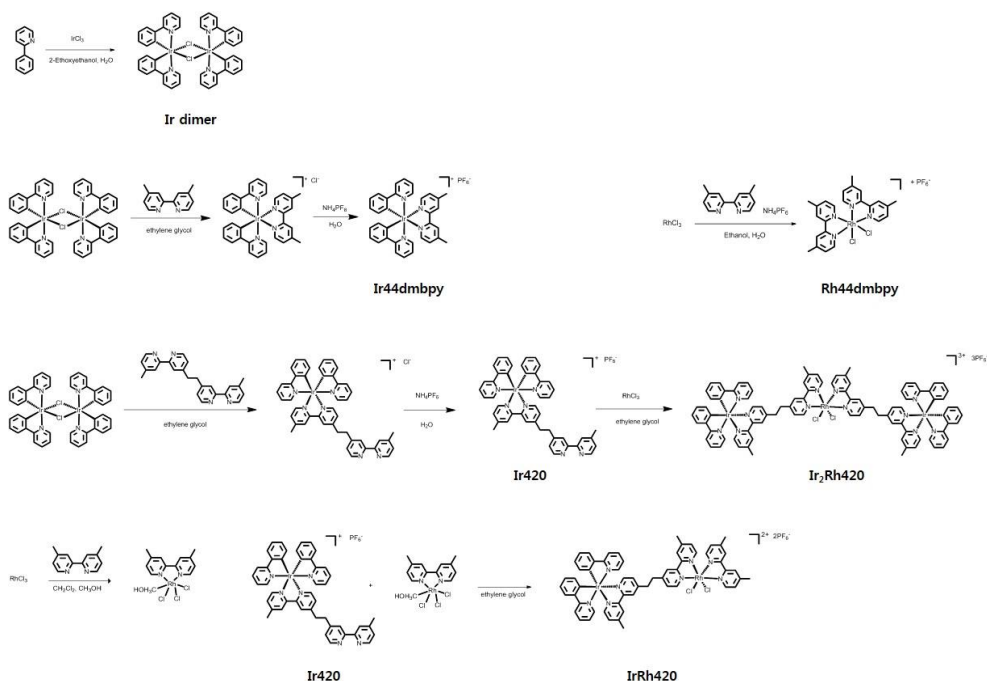


Scheme 3.1 Ir, Rh 금속 착체와 PHEMD 물질들의 화학 구조.

3.2 실험 방법

공통적인 방법

구매가 가능한 시약은 Aldrich, 세진시아이, alfa aesar 등의 업체를 통해 구매하였고 도착하는 즉시 사용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반자석은 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 박층 크로마토그래피(TLC)를 통해 확인하였다. TLC 에서 이동하는 이동상의 위치는 UV 램프의 254, 365nm 빛을 이용해 확인하였다. 실리카 겔 크로마토그래피를 이용하여 물질을 분리하였으며 실리카 겔 60G (입자의 크기 : 0.015~0.040 mm) 를 고정상으로 사용하였다. 최종 정제된 물질은 ^1H NMR spectra 를 통해 물질의 합성 여부를 확인하였으며 Bruker AVANCE-300 NMR spectrometer 를 통해 측정값을 얻을 수 있었다. 또한 물질의 분자량 측정은 MALDI-TOF MS spectrometer (MALDI TOF-TOF 5800 System) 를 사용하였다.



Scheme 3.2 Ir, Rh 금속 착체와 PHEMD 물질들의 합성

합성

Cyclometalated Ir μ -chloro-bridged dimer 인 $(ppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(ppy)_2$ 는 Nonoyama에 의해 보고된 방법으로 합성하였다.¹⁶ 1,2-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])ethane (420)은 세진시아이에서 구입하였다.

$[Ir(ppy)_2(4,4'-dmbpy)]PF_6$ (Ir44dmbpy). $[Ir(ppy)_2(\mu-Cl)]_2$ (500 mg, 0.47 mmol) 과 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (215 mg, 1.17 mmol)을 50 ml ethylene glycol 에 녹였다. 150°C 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로

용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (700 mg, 0.84 mmol). ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.74 (s, 2H), 8.25 (d, J = 8.1, 2H), 7.92 (t, J = 8.3, 4H), 7.65 (d, J = 5.4, 4H), 7.51 (d, J = 5.6, 2H), 7.15 (t, J = 3.6, 2H), 7.01 (t, J = 7.5, 2H), 6.89 (t, J = 7.4, 2H), 6.19 (d, J = 6.8, 2H), 2.52 (s, 6H); HRMS (FAB, positive) m/z 685.19 ($[\text{M-PF}_6^-]$; calcd.: 685.19 m/z) HRMS (FAB, positive) m/z 685.2 ($[\text{M-PF}_6^-]$; calcd.: 685.2 m/z).

[Rh(4,4'-dmbpy) $_2$ Cl $_2$]PF $_6$ (Rh44dmbpy). RhCl $_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (73.49 mg, 0.27 mmol) 와 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (100 mg, 0.54 mmol)을 메탄올과 물이 1:1 로 혼합된 50 ml 용액에 녹였다. 80°C 아르곤 분위기에서 두 시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF $_6$ (1 g, H $_2$ O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조한 후 MeCN 에 다시 녹여 디에틸에테르에서 재침전하여 베이지색 물질을 얻었다. (100 mg, 0.18 mmol) ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.48 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 8.79 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 7.97 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 5.8 Hz, 2H), 7.37 (d, J = 6.0 Hz, 2H), 3.32 (s, 6H), 2.72 (s, 6H); HRMS (FAB, positive) m/z 541.04 ($[\text{M-PF}_6^-]$; calcd.: 541.04 m/z).

[Ir(ppy)₂(420)]PF₆ (Ir420) [Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (500 mg, 0.47 mmol) 과 1,2-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])ethane (420) (137 mg, 0.37 mmol)을 50 ml ethylene glycol에 녹였다. 150°C 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200 ml의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (700 mg, 0.69 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.86 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.31 (d, *J* = 19.6 Hz, 2H), 8.24 (s, 2H), 7.91 (d, *J* = 7.1 Hz, 4H), 7.71 (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.30 (s, 2H), 7.13 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.20 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.16 (s, 4H), 2.43 (s, 6H).

[{Ir(ppy)₂(420)}₂RhCl₂]₃PF₆ (Ir₂Rh420). Ir420 (500 mg, 0.38 mmol) 과 RhCl₃ • 3H₂O (64 mg, 0.19 mmol)을 80 ml ethylene glycol에 녹였다. 110°C 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 300 ml의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (220 mg, 0.09 mmol) MALDI-TOF MS *m/z* 2197.87 ([M-PF₆]⁻; calcd.: 2197.87 *m/z*).

수소생산실험

수소생산에 사용한 샘플에는 모두 PHEMD 물질 0.5 μ mol, DMA 2mL, DMF 8mL, H₂O 2mL 가 포함되었다. 20ml 바이알에 혼합용액을 넣어주었고 아르곤가스를 연속적으로 주입시켜 주면서 바이알과 가스 크로마토그래피 (Agilent 7890A)의 루프를 30 분간 아르곤으로 충전시켜 주었다. 샘플은 300W Xe lamp 에 400nm 이하의 파장을 차단하는 필터를 장착하여 광조사하였고 30 분마다 한번씩 자동으로 2ml 의 샘플 루프에 주입된 기체안에 포함된 수소의 양을 측정하여 단위 시간당 발생하는 수소의 양을 기록하였다. Molecular sieve 5A 칼럼을 사용하였고 496ppm H₂가 포함된 혼합가스를 표준 가스로 사용하여 보정하였다.

측정 장비

흡광 스펙트럼은 Shimadzu UV-1650-PC 를 사용하여 250 부터 900nm 까지 측정하였다. 발광 스펙트럼은 PTI QuantaMaster 40 spectrofluorometer 를 사용하여 450 부터 850 nm 까지 측정하였다. 순환전압전류법을 이용한 실험은 Princeton Applied Research Potentiostat / Galvanostat Model 273A 을 사용하여 측정하였다. Glassy-carbon 작용 전극, 백금 상대 전극, Ag/Ag⁺ 기준전극을 사용하였다. 질소로 샘플을 충전시킨 후 ACN 용액에서 TBAPF₆를 지지전해질로 사용하였고 100mV/s 의 스캔 속도로 측정하였다. Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) 실험은 PicoQuant NanoHarp 250 을 사용하여 측정하였고 자료 분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다.

3.3 결과 및 논의

3.3.1 수소 생산 실험

수소생산 실험은 모두 DMF/H₂O 혼합 용액 내에서 진행되었고, TON(turnover number)과 TOF(turnover frequency, h⁻¹)는 Rh에 두 개의 electron이 전달되는 과정을 한번의 turnover로 산정하여 계산하였다. Ir₂Rh420의 경우 15일간의 광 분해 결과 2600의 높은 TON과 45h⁻¹의 TOF를 기록하였다. 이러한 TON값은 지금까지 발표된 PHEMD물질의 TON중 가장 높은 값이다. (Figure 3.1) Ir44dmbpy와 Rh44dmbpy이 2:1로 포함된 다성분 시스템의 경우 이를 이내에 광 촉매 활성이 없어졌고 160의 TON과 20h⁻¹의 TOF를 기록하였다. 앞서 말한 두 시스템을 비교해 보았을 때 Ir₂Rh420의 수소생산 능력이 다성분 시스템에 비해 비약적으로 증가한 것은 공유결합을 통해 연결된 PHEMD구조에서 광 분해과정 속도와 분자의 안정성이 모두 향상된 결과에 기인한다는 것을 알 수 있다.

Ir이 한 개가 연결된 IrRh420의 경우 70의 TON과 11h⁻¹의 TOF를 기록하였고 이 시스템의 대조군인 Ir44dmbpy와 Rh44dmbpy가 1:1로 포함된 다성분 시스템이 기록한 72의 TON, 11 h⁻¹의 TOF와 큰 차이가 없는 결과를 보여주었다. 전자를 전달해주는 Ir이 두 개 연결되었을 때 한 개가 연결된 구조보다 더 효율적이고 연결구조의 장점이 나타난다는 것을 수소생산 실험 결과를 통해 확인하였다.

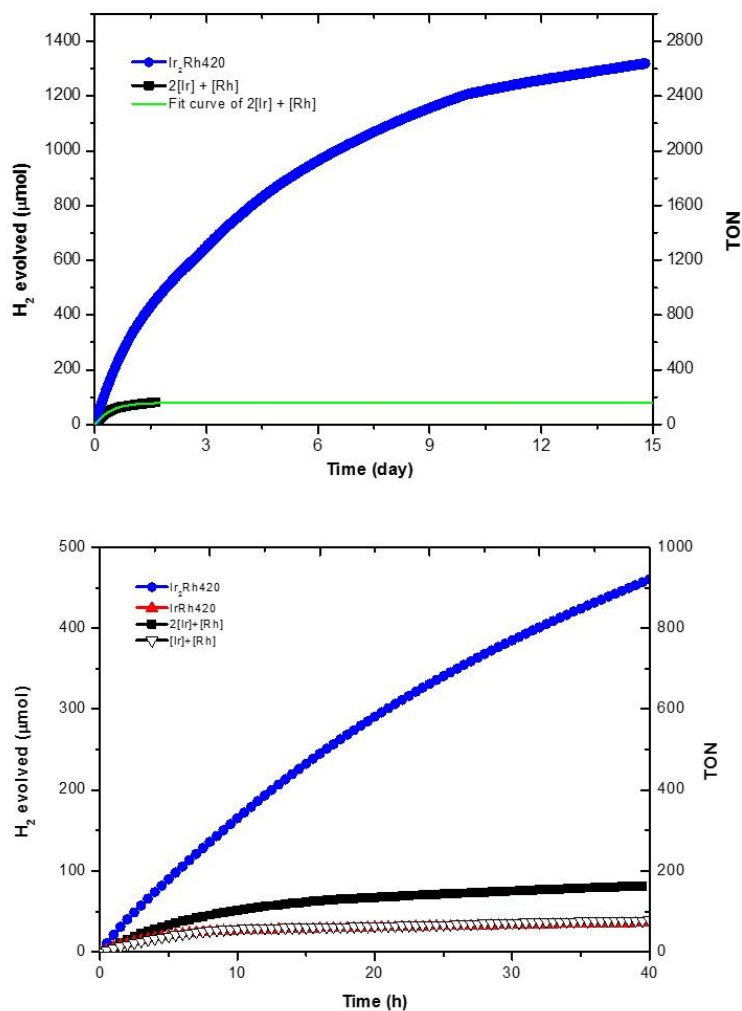


Figure 3.1 시간에 따른 수소 생산 그래프. 20 ml 바이알에 0.5 μmol PHEMD, 2 ml H₂O, 2 ml DMA, 8 ml DMF를 넣고 400 ml이하 빛 차단필터를 착용한 300 W Xe램프로 빛을 조사하였다. 대조군인 다성분 시스템의 경우 triad와 dyad 각 시스템의 금속 비율에 맞는 농도로 실험.

3.3.2 전기화학적 특성

Ir44dmbpy, Rh44dmbpy, Ir₂Rh420, IrRh420 의 전기화학적 특성을 순환전압전류법(cyclic voltammetry)을 통해 측정하였다. Figure 3.2 는 전압에 따른 전류의 변화를 측정한 그래프이고 각각의 특징적인 봉우리가 나타나는 지점을 table 3.1 에 표기하였다. 양전위에서 나타나는 산화과정은 Ir₂Rh420 의 경우 1.02 V ($E_{1/2}$)에서 Ir44dmbpy 의 한 개의 전자가 참여하는 가역적인 산화 과정과 같은 전류의 변화가 나타났고 산화과정에 의한 전류의 변화량을 살펴 보았을 때 두 개의 Ir 착체에 의한 산화과정이 겹쳐져 있는 형태임을 알 수 있다. IrRh420 도 마찬가지로 1.03 V ($E_{1/2}$)에서 Ir44dmbpy 의 산화과정과 같은 전류의 변화가 나타났고 전류의 변화 정도는 Ir44dmbpy 와 비슷한 정도임을 확인하였다. 음전위에서 나타나는 환원과정은 Ir₂Rh420 과 IrRh420 모두 Rh44dmbpy 의 첫번째 환원과정이 나타나는 -0.92 V 와 비슷하게 각각 -0.97 V, -0.8 V 지점에서 첫번째 환원 과정이 나타났고 이것은 보고된 논문들에 의해 Rh^{III} 에서 Rh^I 로 변하는 환원 과정임을 확인 하였다.¹⁷ Ir₂Rh420 과 IrRh420 두 물질 모두 연결된 구조에 의해 전기 화학적 특성이 변하지 않고 Ir 과 Rh 착체의 특성이 각각 독립적으로 나타남을 알 수 있다.

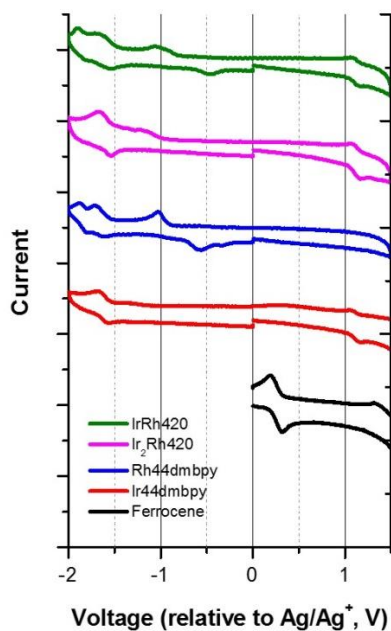


Figure 3.2 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, IrRh420 , Ir44dmbpy , Rh44dmbpy 의 순환전압전류법 측정. 각 물질은 0.1 M TBAPF₆ 이 포함된 MeCN 으로 50 μM 샘플을 만들었고 100 mV/s 의 스캔속도로 측정.

Table 3.1 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, IrRh420 , Ir44dmbpy , Rh44dmbpy 의 전기 화학적 준위.

| Complexes | 산화과정 | 환원과정 |
|---------------------------|--|--|
| | $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{II}}(E_{1/2}/\text{V})$ | $\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}(E_p(\text{V}))$ |
| Ir44dmbpy | 1.02 | |
| Rh44dmbpy | | -0.92 |
| $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ | 1.02 | -0.97 |
| IrRh420 | 1.03 | -0.8 |

3.3.3 광물리적 특성

Figure 3.3 은 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, IrRh420 , Ir44dmbpy , Rh44dmbpy 의 흡광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. Ir44dmbpy 는 260nm 부근에서 가장 큰 흡광계수 값($\epsilon \approx 5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)을 갖는다. 이것은 보조 리간드에서 나오는 LC 전이에 해당한다.¹⁸ 320 에서 440 nm 사이에 나오는 밴드($\epsilon \approx 3\sim 12 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)는 $^1\text{MLCT}$ 전이에 해당하고 440 부터 480 nm 에 해당하는 밴드($\epsilon \approx 0.8 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)는 $^3\text{MLCT}$ transition 에 해당한다. 리간드와 금속간의 상호작용으로 인해 나타나는 이러한 MLCT 전이에 의해 Ir(III) 착체가 가시광선 스펙트럼내의 빛을 흡수 할 수 있게 된다. Rh44dmbpy 의 경우 310 nm 에서 가장 큰 흡광계수 값($\epsilon \approx 2.7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)을 가지며 보고된 것과 같은 스펙트럼 모양을 보였다.^{19,20} $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 의 경우 Ir44dmbpy 와 Rh44dmbpy 와 흡광스펙트럼이 갖는 두 개의 특징적인 봉우리($\lambda = 260 \text{ nm}, 310 \text{ nm}$)를 갖고 있음을 그래프를 통해 알 수 있고 두 개의 Ir44dmbpy 와 한 개의 Rh44dmbpy 의 흡광 스펙트럼의 선형결합과 같은 형태의 흡광 스펙트럼을 형성하는 것을 확인하였다. 이것을 통해 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 분자내에서 Ir 착체와 Rh 착체의 전기적 특성이 독립적으로 나타남을 알 수 있다. IrRh420 도 마찬가지로 Ir44dmbpy 와 Rh44dmbpy 의 흡광 스펙트럼의 선형결합과 같은 크기의 흡광도를 보이고 있다. 앞서 살펴본 전기 화학적 특성과 광 물리적 특성을 살펴 보았을 때 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 과 IrRh420 두 물질 모두 연결구조를 형성하였을 때도 각 성분의 고유한 특성이 유지되는 supramolecular species 임을 알 수 있다.

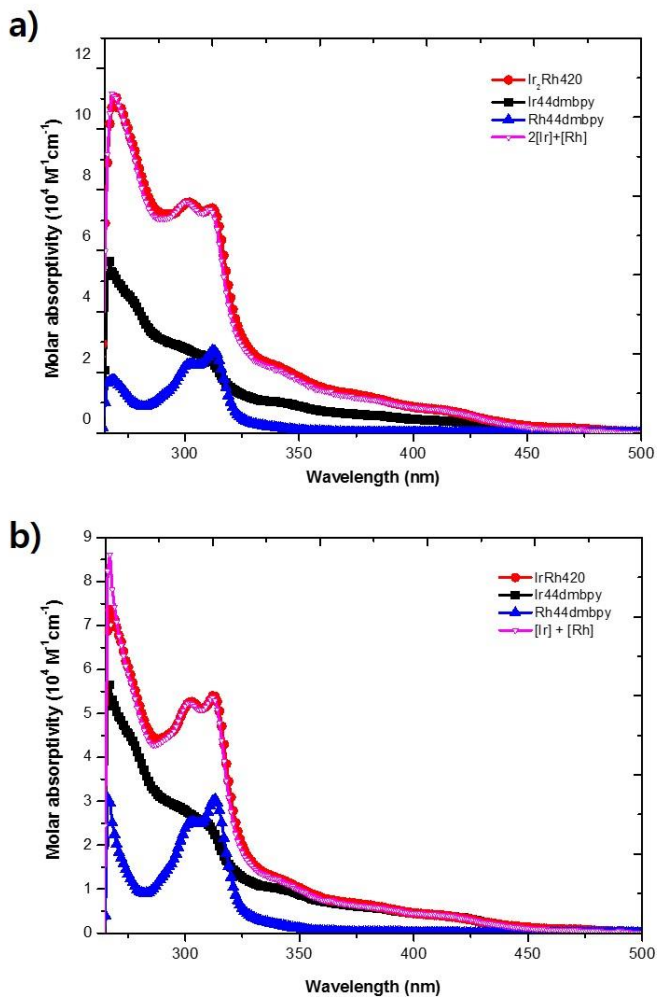


Figure 3.3 PHEMD 물질들의 흡광스펙트럼. a) $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, Ir44dmbpy $[\text{Ir}]$, Rh44dmbpy $[\text{Rh}]$ 의 흡광스펙트럼과 $2[\text{Ir}] + [\text{Rh}]$ 의 흡광계수 합을 계산하여 표기하였고 b) IrRh420 , Ir44dmbpy $[\text{Ir}]$, Rh44dmbpy $[\text{Rh}]$ 의 흡광스펙트럼 과 $[\text{Ir}] + [\text{Rh}]$ 의 흡광계수 합을 계산하여 표기. DMF를 용매로 사용하여 측정.

Figure 3.4 는 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, Ir420 , Ir44dmbpy , Rh44dmbpy 의 발광 스펙트럼이다. Rh44dmbpy 의 경우 발광이 관찰되지 않았다. Ir44dmbpy 는 580 nm 에서 가장 높은 발광세기를 갖는 발광 스펙트럼을 형성하였고 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 과 IrRh420 도 마찬가지로 580 nm 에서 세기가 가장 큰 발광현상이 나타나는 것을 확인하였다. $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 과 IrRh420 의 발광현상은 감광제인 Ir 부분에서 나타나는 것임을 알 수 있다. Ir 과 Rh 을 연결한 구조와 Ir44dmbpy 의 발광세기가 가장 높은 파장이 변하지 않는 것은 앞서 설명하였듯이 supramolecular species 의 특성에 의해 나타난 결과이다. 한편 최대 파장에서의 발광세기는 차이가 있었다. 375 nm 에서 여기 시킨 후 발광세기를 비교하였고, $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 과 IrRh420 모두 Ir44dmbpy 에 비해 약 80% 정도 발광세기가 감소하였다. 이것은 발광에 참여할 수 있는 전자 중 일부가 기저상태로 소광(quenching) 되지 않고 전자를 받아 들일 수 있는 Rh 착체쪽으로 전자가 전달되어 나타나는 현상이다. 이렇게 소광 되는 정도는 광 유도 전자전달(photo-induced electron transfer)의 효율과 연관 지어 설명할 수 있는데 소광 되는 정도가 클수록 광 유도 전자전달이 효율적으로 일어난다고 볼 수 있다.²¹ $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 과 IrRh420 의 소광 되는 정도는 앞서 말한 것과 같이 80%정도로 비슷하고 광 유도 전자전달의 효율도 비슷하다고 볼 수 있다. 물론 여기서 나타나는 전자전달과정은 감광제의 여기된 상태에서 전자가 전달되는 산화소광(oxidative quenching)과정만 포함되기 때문에 실제 전자 전달 과정과는 다소 차이가 있을 수 있다. 그 이유는 실험에 사용한 인공광합성 조건에서는 전자 주개 역할을 하는 희생시약(sacrificial reagent)인 DMA 를 과량으로 사용하기 때문에 감광제가 환원된 상태로 전자를 전달(reductive quenching) 할 가능성이 크기 때문이다. 하지만 소광 되는 정도를 통해 광 유도 전자전달의 효율을 상대적으로 비교해 볼 수 있다.

Time-Related Single Photon Counting (TRSPC)를 통한 평균 들뜬 상태 수명을 계산한 결과도 소광 실험에 의해 나타난 결과와 유사하다. Figure 3.5 는 Ir₂Rh420, Ir420, Ir44dmbpy 의 시간-Related Single Photon Counting (TRSPC)을 측정한 결과이다. Ir44dmbpy, Ir420, Ir₂Rh420 각각 세가지 물질의 들뜬 상태의 평균 수명은 각각 0.48, 0.11, 0.08 μ s 이고 S1 식을 통해 Ir420 과 Ir₂Rh420 의 광 분해 전자전달의 속도를 계산할 수 있었다. τ^0 는 Ir44dmbpy 의 들뜬 상태의 평균 수명으로 계산하였고

$$k(et) = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau^0} \quad (S1)$$

Ir420 과 Ir₂Rh420 의 전자전달 속도는 각각 7×10^6 , 9.8×10^6 s⁻¹ 로 비슷한 정도임을 확인하였다.

소광 실험과 TRSPC 결과는 연결 리간드를 통해 감광제인 Ir 과 Rh 을 연결하였을 때 광 유도 전자전달의 속도가 증가했음을 보여준다. 이러한 결과를 통해 Ir₂Rh420 이 다성분 시스템에 비해 초기 TOF 가 크게 나타나는 것이 전자 전달 속도의 향상으로 광 분해 과정이 빠르게 진행 될 수 있었기 때문이라고 설명 할 수 있다. 마찬가지로 분자의 안정성이 향상된 것도 광 유도 전자 전달속도가 빨라짐에 따라 리간드의 분해과정에 관여하는 여기된 상태(PS*, PS⁻)의 수명이 짧아지기 때문이라고 볼 수 있다. 하지만 IrRh420 의 경우 다성분 시스템과 거의 비슷한 초기 TOF 와 TON 값을 보인다. 도입부에서 언급한 것과 같이 Brewer 그룹은 연결 리간드로 23dpp 를 사용한 Ru-Rh dyad 를 합성하였지만 Ru-Rh-Ru triad 가 820 의 TON 값을 보여준 것과는 다르게 수소생산활성이 없었고 활성이 없는 이유로 dyad 에서는 Rh^I의 평탄한 구조에 의한 이합체화 현상이 가능하기 때문에 Rh 촉매의 활성이 있는 부분에 수소이온이 접근하는 것이 구조적으로 제한되기 때문이라고 설명하였다.^{22,23} 하지만 Rh^I의 이합체화 현상에

의해 수소생산 능력이 저하되었다 것은 triad 와 dyad 의 수소생산
 활성화에 차이가 있는 현상을 설명할 수 있지만 Ir-Rh dyad 와 다성분
 시스템 간에 TON 와 초기 TOF 의 차이가 거의 없음을 설명할 수는
 없다. 다성분 시스템의 Rh44dmbpy 도 Rh^I 를 형성하면서 이합체화
 현상이 가능하기 때문이다. 따라서 다음과 같은 설명이 더 적합할
 것으로 보인다. Rh^{III} 착체의 경우 $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II}$, $Rh^{II} \rightarrow Rh^I$ 로 변하는
 각각의 환원과정은 거의 비슷한 에너지 준위에서 이루어 진다.²⁵
 Rh^I 를 형성하고 Rh^I 수소화물을 형성한 뒤 균일분해과정 (homolytic
 reaction) 불균일분해과정 (heterolytic reaction)을 통해 수소이온을
 수소분자로 환원시키기 때문에 Rh^I 를 형성하는 과정이 중요하다.²⁴
 이러한 관점에서 두 개의 감광제가 도입된 Ir_2Rh420 이 한 개의
 감광제가 포함된 $IrRh420$ 에 비해 Rh^I 를 형성하기에 유리하다고 볼
 수 있다. $IrRh420$ 이 다성분 시스템과 수소생산 활성화에서 큰 차이를
 보이지 않는 것으로 미루어 보았을 때 Rh^I 를 형성하는 과정의
 차이가 Ir_2Rh420 과 $IrRh420$ 간의 수소생산 활성화의 차이를 가져왔을
 것이라고 생각한다.

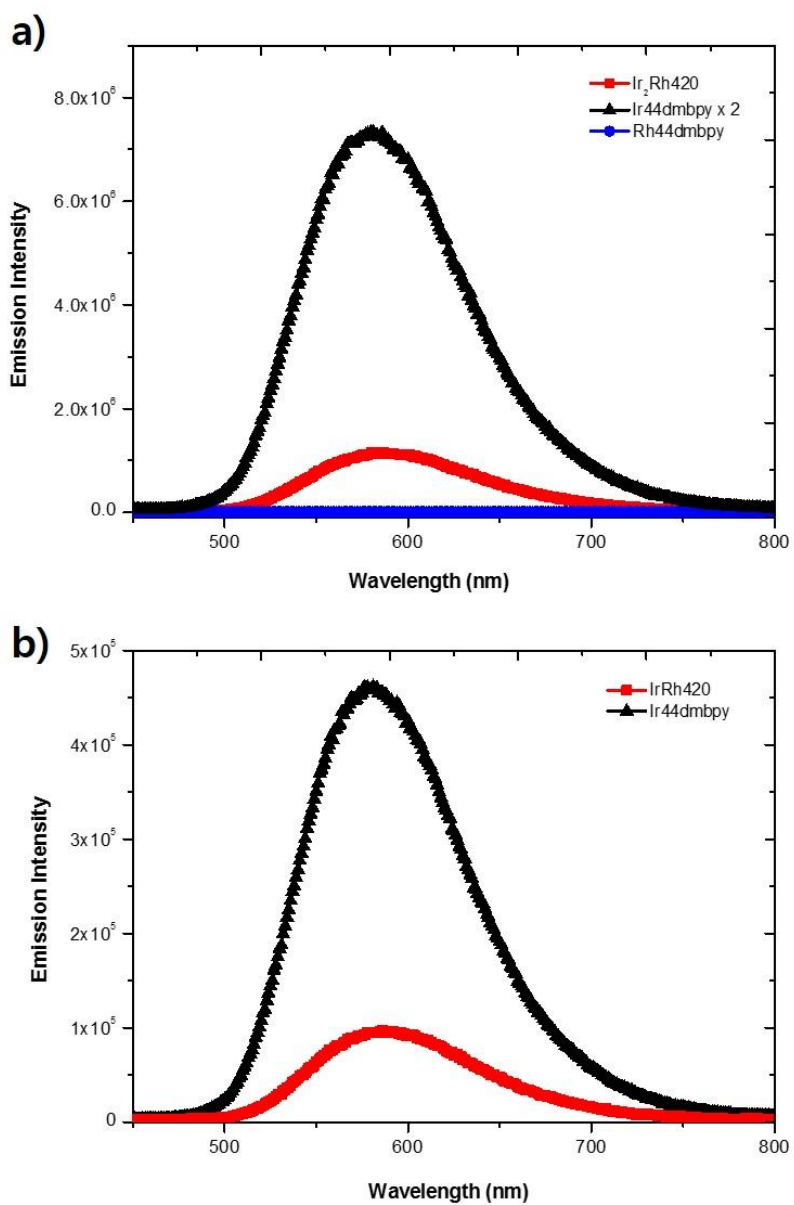


Figure 3.4 PHEMD 물질들의 발광 스펙트럼. a) 50 μM $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, 50 μM Rh44dmbpy 와 100 μM Ir44dmbpy 의 발광 스펙트럼이고 b) 50 μM IrRh420 , 50 μM Ir44dmbpy 의 발광 스펙트럼.

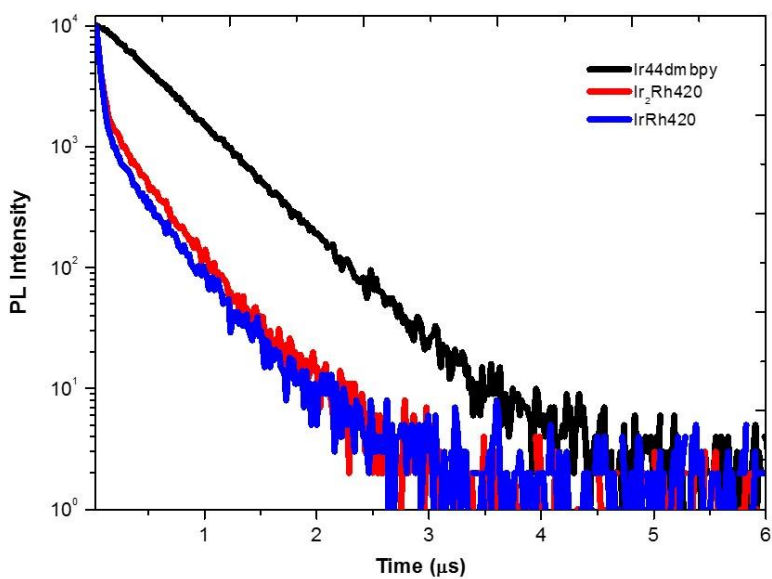


Figure 3.5 PHEMD 물질들의 TCSPC 측정 결과. DCM 을 용매로 사용하여 측정.

Table 3.2 TCSPC 측정 결과를 바탕으로 계산된 각 성분의 들뜬 상태 평균수명과 광 유도 전자전달 속도.

| entry | Ir44dmbpy | Ir ₂ Rh420 | IrRh420 |
|---|-----------|-----------------------|-------------------|
| Average life time (μs) | 0.48 | 0.11 | 0.08 |
| Electron transfer rate (s^{-1}) | | 7×10^6 | 9.8×10^6 |

3.4 결론

PHEMD 로써 작용하는 Ir-Rh-Ir triad 인 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 을 합성하였고 감광제와 촉매가 분리되어 있는 다성분 시스템, 감광제인 Ir 이 한 개가 연결된 IrRh420 과의 비교를 통해 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 의 수소생산효율을 평가해 보았다.

연결된 구조인 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, IrRh420 의 광 유도 전자전달 속도가 향상되었음을 소광 실험과 TCSPC 실험을 통해 살펴보고 광 유도 전자전달 속도의 증가는 다성분 시스템에 비해 향상된 수소 생산결과를 뒷받침해 줄 수 있었다. 구체적으로 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 의 초기 TOF 향상은 광 유도 전자전달 속도의 증가에 의해 전체 광 분해 과정 속도가 향상된 결과에 의해 나타난 것으로 보인다. 분자의 안정성이 향상된 점도 TON 의 증가에 영향을 준 주요한 요인 중 하나인데 이것은 도입에서 설명했던 것과 같이 광 유도 전자 전달속도가 빨라짐에 따라 리간드의 분해과정에 참여하는 여기된 상태(Ir^* , Ir^-)의 수명이 짧아지기 때문이라고 볼 수 있다.

Rh 촉매와 연결된 감광제(Ir 착체)의 개수가 두개인 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 이 감광제가 한 개만 연결된 IrRh420 보다 더 높은 TOF 와 TON 값을 보여주었다. 소광실험과 TCSPC 실험을 통해보았듯이 전자를 전달할 수 있는 감광제가 한 개가 더 많은 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 이 IrRh420 과 비슷한 광유도 전자전달의 속도를 보여주었고 순환전압전류법을 통한 실험에서 Rh^{III} 착체에서 첫번째, 두번째 환원과정이 거의 동시에 일어나는 결과를 바탕으로 보았을 때 Rh 촉매로 전자 전달되는 과정에서 첫번째 전자의 전달과 두번째 전자의 전달과정의 추진력이 비슷하다고 볼 수 있다. Rh 착체의 경우 ECEC 방법에 의해 Rh^{III} 의 착체가 전자를 두 개 받고 Rh^{I} 를 형성한 뒤 Rh 소수화물을

만들며 수소 생산을 시작하기 때문에 전자 두 개가 Rh 에 빠르게 전달되는 과정이 중요하다.^{26,27} 두 개의 Ir 감광제가 한 개의 Rh 촉매에 전자를 전달하는데 효율적인 손해가 없고 두 개의 전자가 유입되는 게 촉매의 수소생산 과정에도 유리하다는 점에 의해 Ir₂Rh₄20 이 IrRh₄20 보다 수소생산 효율이 높아진 것으로 보인다.

3.5 참고문헌

1. Oishi, S. Journal of molecular catalysis 1987, 39, 225.
2. R. Bauer, H. Werner, International journal of hydrogen energy 1994, 19, 497-499.
3. T. Stoll, M. Gennari, I. Serrano, J. Fortage, J. Chauvin, F. Odobel, M. Rebarz, O. Poizat, M. Sliwa, A. Deronzier, Chemistry-A European Journal 2013, 19, 782-792.
4. J. Xie, C. Li, Q. Zhou, W. Wang, Y. Hou, B. Zhang, X. Wang, Inorganic chemistry 2012, 51, 6376-6384.
5. Z. T. Yu, Y. J. Yuan, J. G. Cai, Z. G. Zou, Chemistry-A European Journal 2013, 19, 1303-1310.
6. E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, Inorganic chemistry 2008, 47, 10378-10388.
7. T. Stoll, M. Gennari, I. Serrano, J. Fortage, J. Chauvin, F. Odobel, M. Rebarz, O. Poizat, M. Sliwa, A. Deronzier, Chemistry-A European Journal 2013, 19, 782-792.
8. M. Kayanuma, T. Stoll, C. Daniel, F. Odobel, J. Fortage, A. Deronzier, M.-N. Collomb, Physical Chemistry Chemical Physics 2015, 17, 10497-10509.
9. T. A. White, S. L. Higgins, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, Angewandte Chemie 2011, 123, 12417-12421.
10. M. Elvington, J. Brown, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, Journal of the American Chemical Society 2007, 129, 10644-10645.
11. S. M. Arachchige, J. R. Brown, E. Chang, A. Jain, D. F. Zigler, K. Rangan, K. J. Brewer, Inorganic chemistry 2009, 48, 1989-2000.

12. T. A. White, S. L. Higgins, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Angewandte Chemie* 2011, 123, 12417-12421.
13. T. Stoll, M. Gennari, J. Fortage, C. E. Castillo, M. Rebarz, M. Sliwa, O. Poizat, F. Odobel, A. Deronzier, M. N. Collomb, *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53, 1654-1658.
14. J. Wang, T. A. White, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Chemical communications* 2011, 47, 4451-4453.
15. M. Elvington, J. Brown, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129, 10644-10645.
16. Nonoyama, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1974, 47, 767.
17. G. Kew, K. DeArmond, K. Hanck, *The Journal of Physical Chemistry* 1974, 78, 727-734.
18. K. P. Zanoni, B. K. Kariyazaki, A. Ito, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, N. Y. Murakami Iha, *Inorganic chemistry* 2014, 53, 4089-4099.
19. C. M. Bolinger, N. Story, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorganic chemistry* 1988, 27, 4582-4587.
20. Q. G. Mulazzani, S. Emmi, M. Z. Hoffman, M. Venturi, *Journal of the American Chemical Society* 1981, 103, 3362-3370.
21. S. Masaoka, Y. Mukawa, K. Sakai, *Dalton transactions* 2010, 39, 5868-5876.
22. M. Elvington, J. Brown, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129, 10644-10645.
23. J. Wang, T. A. White, S. M. Arachchige, K. J. Brewer, *Chemical communications* 2011, 47, 4451-4453.
24. T. Stoll, C. E. Castillo, M. Kayanuma, M. Sandroni, C. Daniel, F. Odobel, J. Fortage, M.-N. Collomb, *Coordination Chemistry Reviews* 2015.

25. G. Kew, K. DeArmond, K. Hanck, *The Journal of Physical Chemistry* 1974, 78, 727-734.
26. M. Kayanuma, T. Stoll, C. Daniel, F. Odobel, J. Fortage, A. Deronzier, M.-N. Collomb, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2015, 17, 10497-10509.
27. C. M. Bolinger, N. Story, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorganic chemistry* 1988, 27, 4582-4587.

CHAPTER 4.

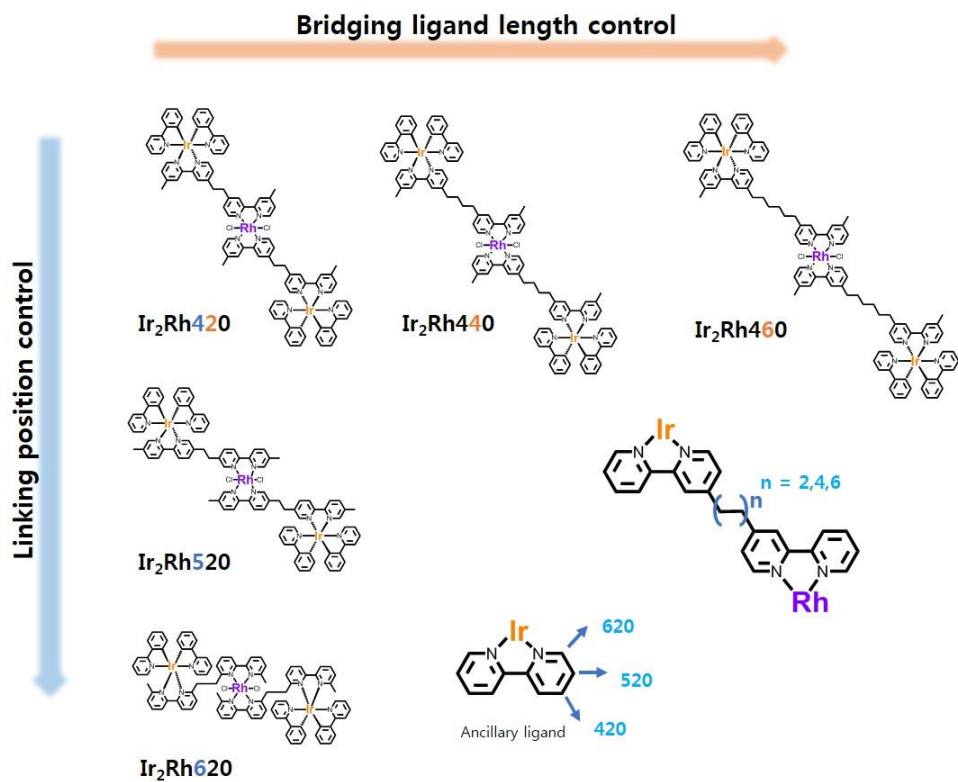
Ir-Rh-Ir triad의 연결 리간드 구조조절을 통한
분자의 안정성 변화와 이에 따른 수소생산
능력 평가

4.1 도입

PHEMD 물질들은 연결 리간드의 구조에 따라 수소생산 활성도가 크게 달라진다.¹ 연결 리간드의 특성은 대표적으로 공액성이 있는 그룹과 공액성이 없는 그룹으로 나뉠 수 있다. 공액성이 있는 연결 리간드를 사용하는 이유는 전자 전달 속도를 빠르게 유도하기 위해서 이고 공액성이 없는 그룹을 사용하는 것은 각 부분의 광물리적, 전기화학적 특성을 유지하기 위해서 이다.² 이 이외에도 리간드의 작용기를 달리하여 유도효과 (inductive effect)를 통해 전자전달의 추진력을 원하는 방향으로 변화시키기도 한다. Ken sakai 그룹은 Ru-Pt dyad 구조에 대하여 다양한 연결 리간드를 도입한 PHEMD물질들을 합성하였고 Pt 촉매와 연결된 리간드의 작용기로 사이아노기를 도입하여 기존의 카르복시기가 연결된 구조보다 더 높은 수소 생산 효율을 보인바 있다.³ 또한 구조적인 변형을 통해 촉매의 수소생산 과정에 영향을 줄 수도 있다.⁴ Brewer 그룹은 Ru-Rh dyad 구조에서 물질이 Rh^I 상태가 될 때 이합체화 반응(dimerization)에 의해 수소화물의 생성이 억제되는 것을 막기 위해 리간드에 부피가 큰 작용기를 연결하였고 수소 생산 효율이 향상된 결과를 얻을 수 있었다.⁵ 이와 같이 연결 리간드 구조변형은 PHEMD의 수소생산 활성에 영향을 준다.

우리는 chapter 3 에서 Ir-Rh-Ir triad의 수소 생산 효율이 다성분 시스템에 비해 비약적으로 향상된 주요한 이유가 분자 안정성 증가에 기인한다고 여겼다. 분자의 안정성이 향상된 이유는 광 유도 전자전달 속도의 향상에 의해 불안정한 들뜬 상태의 수명이 짧아졌기 때문이라고 결론을 내린바 있다. 따라서 광 유도 전자전달의 속도가 분자의 안정성에 어떻게 영향을 주는지 좀더 구체적으로

살펴보기 위해 연결 리간드의 길이를 조절한 Ir₂Rh₄₂₀, Ir₂Rh₄₄₀, Ir₂Rh₄₆₀을 합성하고 특성을 평가하였다 (scheme 1). 금속간에 연결된 리간드의 길이에 따라 전자전달 속도가 달라진다는 것은 여러 논문을 통해 밝혀진 바 있기 때문에 연결 리간드의 길이 조절을 통해 광 유도 전자전달속도를 조절하고 분자의 안정성 측면에서 구체적인 연구를 진행 할 수 있었다.⁶ 또한 보조리간드에 알킬사슬이 연결된 위치를 bipyridine을 기준으로 4번 위치에서 5, 6번으로 변경할 때 나타나는 특성에 대해서도 추가적으로 연구하였다. 이에 따라 각각 Ir₂Rh₄₂₀, Ir₂Rh₅₂₀, Ir₂Rh₆₂₀을 합성하였고 특성을 평가하였다.

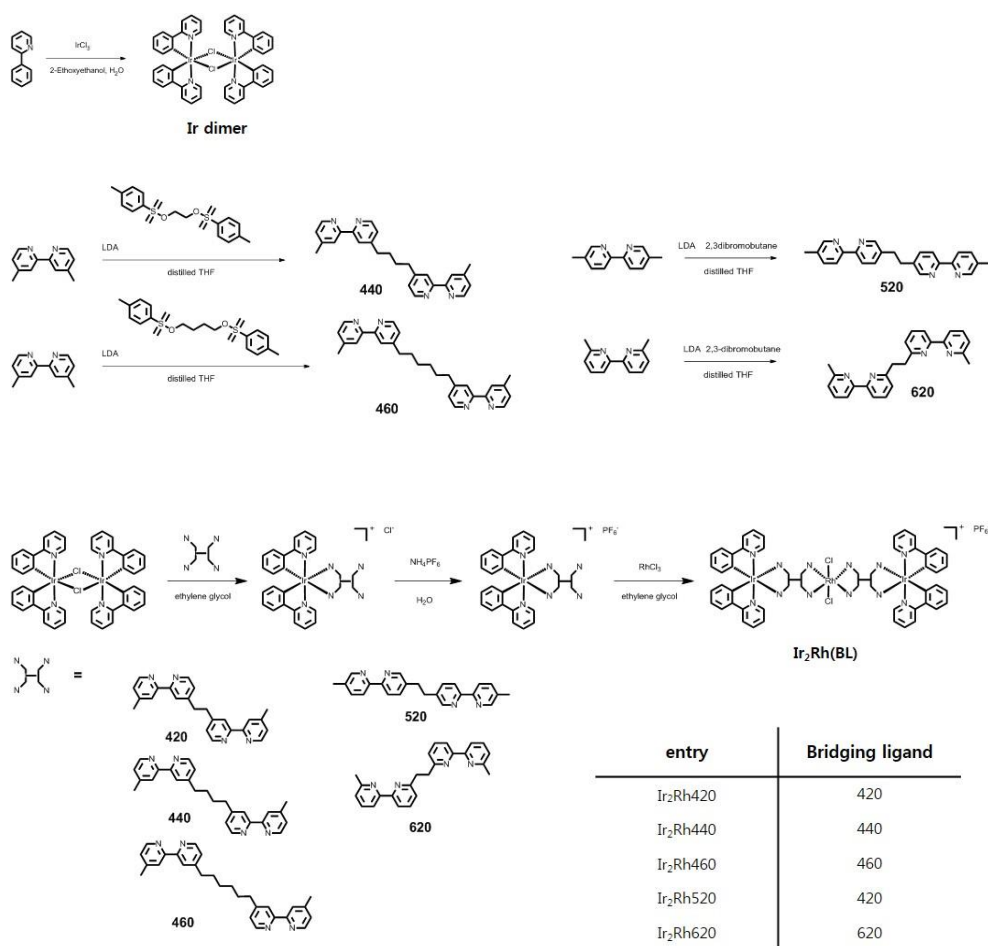


Scheme 4.1 PHEMD 물질들의 화학 구조.

4.2 실험 방법

공통적인 방법

구매가 가능한 시약은 Aldrich, 세진시아이, alfa aesar 등의 업체를 통해 구매하였고 도착하는 즉시 사용하였다. 반응에 사용한 초자와 교반 자석은 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였으며 반응진행상황은 박층 크로마토그래피(TLC)를 통해 확인하였다. TLC 에서 이동하는 이동상의 위치는 UV 램프의 254, 365nm 빛을 이용해 확인하였다. 실리카 겔 크로마토그래피를 이용하여 물질을 분리하였으며 실리카 겔 60G (입자의 크기 : 0.015~0.040 mm) 를 고정상으로 사용하였다. 최종 정제된 물질은 ^1H NMR spectra 를 통해 물질의 합성 여부를 확인하였으며 Bruker AVANCE-300 NMR spectrometer 를 통해 측정값을 얻을 수 있었다. 또한 물질의 분자량 측정은 MALDI-TOF MS spectrometer (MALDI TOF-TOF 5800 System) 를 사용하였다.



Scheme 4.2 PHMD 물질들의 합성

합성

(ppy)₂Ir(μ-Cl)₂Ir(ppy)₂ (Ir dimer)는 Nonoyama 에 의해 보고된 방법으로 합성하였다.⁷ 1,2-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])ethane (420)은 세진 시아이에서 구입하였다.

1,4-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])buthane (440). 비활성 조건을 만들기 위해 모든 반응 단계에서 아르곤 분위기를 만들어 주었다. 프레임 건조를 한 RB 에 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (1.0 g, 5.42 mmol) 을 넣고 100ml 무수 THF 를 사용하여 녹였다. 온도는 -78°C를 유지시켜 주었다. Lithium diisopropylamide (2.0 M in THF/heptane/ethylbenzene, 2.7 mL (5.42 mmol)를 드롭방식으로 넣어주었고 4 시간동안 교반하였다. 혼합용액에 추가로 Ethylene di(p-toluenesulfonate) (2g , 5.42 mmol)을 드롭방식으로 넣어주었고 하룻밤 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완료된 혼합용액에 100ml 증류수를 넣어주었고 DCM 으로 물질을 추출하였다. 유기용매 층을 모아서 증발기로 응축시켜주었고 DCM 과 n-hexane 을 이용한 재결정을 통해 하얀색 물질을 얻었다. (400mg, 1.01mmol) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.54 (t, J = 4.9 Hz, 4H), 8.22 (s, 4H), 7.12 (t, J = 4.4 Hz, 4H), 2.74 (s, 4H), 2.44 (s, 6H), 1.78 (s, 4H).

1,6-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])hexane (460). 비활성 조건을 만들기 위해 모든 반응 단계에서 아르곤 분위기를 만들어 주었다. 프레임 건조를 한 RB 에 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (1.0 g, 5.42 mmol) 을 넣고 100ml 무수 THF 를 사용하여 녹였다. 온도는 -78°C를 유지시켜 주었다. Lithium diisopropylamide (2.0 M in THF/heptane/ethylbenzene, 2.7 mL (5.42 mmol)를 드롭방식으로 넣어주었고 4 시간동안 교반하였다. 혼합용액에 추가로 butane di(p-toluenesulfonate) (2.16g , 5.42 mmol)을 드롭방식으로 넣어주었고 하룻밤 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완료된 혼합용액에 100ml 증류수를 넣어주었고 DCM 으로 물질을 추출하였다. 유기용매 층을 모아서 증발기로 응축시켜주었고 DCM 과 n-hexane 을 이용한 재결정을 통해 하얀색 물질을 얻었다. (350 mg, 0.83mmol) ¹H NMR

(300 MHz, CDCl₃) δ 8.54 (t, J = 4.3 Hz, 4H), 8.22 (s, 4H), 7.12 (s, 4H), 2.77 - 2.60 (m, 4H), 2.43 (s, 6H), 1.70 (s, 4H), 1.41 (d, J = 3.4 Hz, 4H).

1,2-Bis(5'-methyl-5-([2,2'-bipyridyl])ethane (520). 비활성 조건을 만들기 위해 모든 반응 단계에서 아르곤 분위기를 만들어 주었다. 프레임 건조를 한 RB 에 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (1.0 g, 5.42 mmol) 을 넣고 100ml 무수 THF 를 사용하여 녹였다. 온도는 -78°C를 유지시켜 주었다. Lithium diisopropylamide (2.0 M in THF/heptane/ethylbenzene, 2.7 mL (5.42 mmol)를 드롭방식으로 넣어주었고 4 시간동안 교반하였다. 혼합용액에 추가로 2,3-dibromobutane (1.17g , 5.42 mmol)을 드롭 방식으로 넣어주었고 하룻밤 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완료된 혼합용액에 100ml 증류수를 넣어주었고 DCM 으로 물질을 추출하였다. 유기용매 층을 모아서 증발기로 응축시켜주었고 DCM 과 n-hexane 을 이용한 재결정을 통해 하얀색 물질을 얻었다. (500 mg, 1.36mmol) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.56 - 8.38 (m, 4H), 8.25 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 7.59 (dd, J = 12.9, 4.7 Hz, 4H), 3.03 (s, 4H), 2.39 (s, 6H).

1,2-Bis(6'-methyl-6-([2,2'-bipyridyl])ethane (620). 비활성 조건을 만들기 위해 모든 반응 단계에서 아르곤 분위기를 만들어 주었다. 프레임 건조를 한 RB 에 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine (1.0 g, 5.42 mmol) 을 넣고 100ml 무수 THF 를 사용하여 녹였다. 온도는 -78°C를 유지시켜 주었다. Lithium diisopropylamide (2.0 M in THF/heptane/ethylbenzene, 2.7 mL, 5.42 mmol)를 드롭방식으로 넣어주었고 4 시간동안 교반하였다. 혼합용액에 추가로 2,3-

dibromobutane (1.17g , 5.42 mmol)을 드롭방식으로 넣어주었고 하룻밤 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완료된 혼합용액에 100ml 증류수를 넣어주었고 DCM 으로 물질을 추출하였다. 유기용매 층을 모아서 증발기로 응축시켜주었고 DCM 과 n-hexane 을 이용한 재결정을 통해 하얀색 물질을 얻었다. (400 mg, 1.09mmol) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.25 (dd, J = 17.9, 8.6 Hz, 4H), 7.67 (dd, J = 14.5, 7.7 Hz, 4H), 7.14 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 3.41 (s, 4H), 2.63 (s, 6H).

[Ir(ppy) $_2$ (420)]PF $_6$ (Ir420). [Ir(ppy) $_2$ (μ -Cl)] $_2$ (500mg, 0.47mmol) 과 1,2-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])ethane (420) (344mg, 0.94mmol)을 50ml ethylene glycol 에 녹였다. 150 $^\circ\text{C}$ 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰주었고 200ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF $_6$ (1g, H $_2$ O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (300 mg, 0.3 mmol) ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.86 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.50 (s, 1H), 8.31 (d, J = 19.6 Hz, 2H), 8.24 (s, 2H), 7.91 (d, J = 7.1 Hz, 4H), 7.71 (s, 2H), 7.63 (s, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.30 (s, 2H), 7.13 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.20 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 3.16 (s, 4H), 2.43 (s, 6H).

[Ir(ppy)₂(440)]PF₆ (Ir440). [Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (500mg, 0.47mmol) 과 1,4-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])buthane (440) (370mg, 0.94mmol) 을 50 ml ethylene glycol 에 녹였다. 150℃ 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (300 mg, 0.29 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.74 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 8.54 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.46 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 11.1 Hz, 4H), 7.91 (t, J = 7.1 Hz, 4H), 7.74 - 7.64 (m, 2H), 7.60 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 7.28 (s, 2H), 7.14 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.01 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 6.88 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 6.19 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 2.84 (s, 2H), 2.74 (s, 2H), 2.41 (s, 3H), 1.72 (s, 3H).

[Ir(ppy)₂(460)]PF₆ (Ir460). [Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (500 mg, 0.47 mmol) 과 1,6-Bis(4'-methyl-4-([2,2'-bipyridyl])hexane (460) (397 mg, 0.94 mmol) 을 50 ml ethylene glycol 에 녹였다. 150℃ 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여

주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (250 mg, 0.23 mmol) ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.74 (d, J = 15.1 Hz, 2H), 8.51 (dd, J = 10.6, 4.7 Hz, 2H), 8.23 (d, J = 12.1 Hz, 4H), 7.91 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 7.68 (t, J = 5.7 Hz, 2H), 7.63 - 7.56 (m, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.14 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 7.01 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 6.88 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 6.19 (s, 2H), 2.73 (t, J = 9.9 Hz, 4H), 2.66 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 2.41 (s, 4H), 1.65 (s, 4H), 1.36 (s, 4H).

[Ir(ppy)₂(520)]PF₆ (Ir520). [Ir(ppy)₂(μ -Cl)]₂ (500 mg, 0.47 mmol) 과 1,2-Bis(5'-methyl-5-([2,2'-bipyridyl])ethane (520) (344 mg, 0.94 mmol) 을 50 ml ethylene glycol 에 녹였다. 150°C 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (300 mg, 0.3 mmol) ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.81 - 8.66 (m, 2H), 8.52 (s, 1H), 8.16 (t, J = 9.6 Hz, 5H), 8.13 - 8.02 (m, 2H), 7.84 (dd, J = 13.9, 7.8 Hz, 4H), 7.73 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.56 (s, 2H), 7.43 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.30 (s, 2H), 7.11 (dd, J = 14.4, 7.3 Hz, 2H), 6.99 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 6.87 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.76 (t, J = 7.6 Hz, 1H),

6.13 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 5.90 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 2.95 (dd, $J = 15.7$, 8.2 Hz, 2H), 2.73 (s, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.18 (s, 3H).

[Ir(ppy)₂(620)]PF₆ (Ir620). [Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ (500 mg, 0.47 mmol) 과 1,2-Bis(6'-methyl-6-([2,2'-bipyridyl])ethane (620) (344 mg, 0.94 mmol) 을 50 ml ethylene glycol 에 녹였다. 150℃ 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 200 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (200 mg, 0.2 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.58 (dd, $J = 7.9$, 4.5 Hz, 2H), 8.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.13 (t, $J = 8.1$ Hz, 3H), 8.04 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 7.98 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.89 (dd, $J = 13.7$, 5.7 Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 5.8$ Hz, 1H), 7.81 - 7.72 (m, 2H), 7.73 - 7.62 (m, 2H), 7.60 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.19 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 7.10 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H), 6.87 (dd, $J = 11.6$, 7.4 Hz, 2H), 6.68 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 6.54 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.26 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 5.91 (dd, $J = 13.0$, 7.6 Hz, 2H), 3.03 (dd, $J = 13.7$, 7.8 Hz, 1H), 2.87 - 2.69 (m, 1H), 2.60 (dd, $J = 16.0$, 6.8 Hz, 1H), 2.54 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 2.32 (dd, $J = 17.8$, 12.0 Hz, 1H), 1.75 (s, 3H).

[Ir(ppy)₂(420)]₂RhCl₂]3PF₆ (Ir₂Rh420). Ir420 (500 mg, 0.38 mmol) 과 RhCl₃ • 3H₂O (64 mg, 0.19 mmol)을 80 ml ethylene glycol 에 녹였다. 110℃ 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 300 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (200 mg, 0.09 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.48 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 8.80 (d, J = 44.4 Hz, 4H), 8.26 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.97 (d, J = 17.5 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 6.7 Hz, 4H), 7.82 - 7.72 (m, 1H), 7.64 (d, J = 24.3 Hz, 3H), 7.54 (s, 3H), 7.11 (s, 3H), 7.00 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 6.89 (s, 2H), 6.19 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 3.38 (s, 2H), 3.21 (s, 6H), 2.73 (s, 2H); MALDI-TOF MS m/z 2197.87 ([M-PF₆]⁻]; calcd.: 2197.87 m/z).

[Ir(ppy)₂(440)]₂RhCl₂]3PF₆ (Ir₂Rh440). Ir440 (500 mg, 0.48 mmol) 과 RhCl₃ • 3H₂O (64 mg, 0.19 mmol)을 80 ml ethylene glycol 에 녹였다. 110℃ 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 300 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.

분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (230 mg, 0.1 mmol) ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.47 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 8.78 (s, 4H), 8.71 (s, 4H), 8.26 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 7.96 (dd, J = 10.6, 5.3 Hz, 4H), 7.91 (d, J = 7.4 Hz, 6H), 7.78 - 7.67 (m, 4H), 7.67 - 7.47 (m, 10H), 7.39 (s, 2H), 7.23 - 7.07 (m, 4H), 7.01 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 6.89 (t, J = 6.9 Hz, 4H), 6.18 (dd, J = 12.0, 6.3 Hz, 4H), 3.02 (s, 2H), 2.91 (s, 2H), 2.72 (s, 2H), 1.88 (s, 4H), 1.72 (s, 4H); MALDI-TOF MS m/z 2398.3 ([M]; calcd.: 2398.3 m/z).

[Ir(ppy)₂(460)]₂RhCl₂]3PF₆ (Ir₂Rh460). Ir460 (500 mg, 0.47 mmol) 과 RhCl₃ • 3H₂O (64 mg, 0.19 mmol)을 80 ml ethylene glycol 에 녹였다. 110°C 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 300 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (200 mg, 0.08 mmol) ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.48 (s, 1H), 8.76 (dd, J = 23.0, 12.6 Hz, 4H), 8.25 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.92 (t, J = 8.7 Hz, 5H), 7.68 (s, 2H), 7.65 - 7.46 (m, 5H), 7.38 (s, 1H), 7.16 (s, 2H), 6.99 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 6.89 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 6.18 (s, 2H), 3.33 (s, 3H), 3.27 - 3.13 (m, 1H), 2.95 (s, 1H), 2.71 (s, 5H), 1.65 (s, 4H), 1.47 (s, 2H), 1.36 (s, 2H); MALDI-TOF MS m/z 2309.15 ([M-PF₆]⁻; calcd.: 2309.15 m/z).

[Ir(ppy)₂(520)]₂RhCl₂]3PF₆ (Ir₂Rh520). Ir520 (300 mg, 0.3 mmol) 과 RhCl₃ • 3H₂O (50 mg, 0.19 mmol)을 80 ml ethylene glycol 에 녹였다. 110 °C 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 300 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1 g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다. 분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (100 mg, 0.05 mmol) ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 9.37 (d, J = 24.2 Hz, 1H), 8.67 (d, J = 32.2 Hz, 4H), 8.09 (dt, J = 107.4, 54.7 Hz, 10H), 7.54 (d, J = 31.1 Hz, 4H), 7.40 (s, 1H), 7.02 (s, 3H), 6.90 (s, 3H), 6.15 (s, 2H), 3.24 - 2.89 (m, 2H), 2.70 (d, J = 14.8 Hz, 3H), 2.27 (s, 1H), 2.20 (s, 4H); MALDI-TOF MS m/z 2197.87 ([M-PF₆]⁻]; calcd.: 2197.87 m/z).

[Ir(ppy)₂(620)]₂RhCl₂]3PF₆ (Ir₂Rh620). Ir620 (300 mg, 0.3 mmol) 과 RhCl₃ • 3H₂O (50 mg, 0.19 mmol)을 80ml ethylene glycol 에 녹였다. 110 °C 아르곤 분위기에서 하룻밤 동안 교반하였다. 반응이 완료된 물질은 상온으로 온도를 낮춰 주었고 300 ml 의 증류수에 넣어주었다. TBAPF₆ (1g, H₂O)를 드롭방식으로 용액에 넣어주었고 2 시간동안 교반하여 주었다. 침전된 물질은 여과장치를 통해 걸러주었고 물을 이용하여 침전되지 않은 물질을 씻어 내었다. 걸러진 침전물은 건조하여 주었고 DCM:ACT (9:1 v/v) 용리액을 사용한 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피를 이용하여 정제하였다.

분리된 물질은 n-hexane 에서 재침전방법으로 추가 정제하여 노란색 물질을 얻었다. (100 mg, 0.05 mmol) ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.71 - 8.62 (m, 2H), 8.63 - 8.51 (m, 3H), 8.22 (dd, J = 16.1, 11.0 Hz, 7H), 8.15 - 8.00 (m, 6H), 8.02 - 7.85 (m, 6H), 7.69 (dd, J = 13.4, 7.6 Hz, 3H), 7.58 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 7.12 (s, 1H), 6.96 - 6.75 (m, 4H), 6.68 (s, 2H), 6.64 - 6.51 (m, 2H), 6.51 - 6.29 (m, 4H), 5.88 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 5.80 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 5.58 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 4.79 (s, 4H), 1.96 (d, J = 10.6 Hz, 6H), 1.74 (d, J = 3.9 Hz, 4H).

수소생산실험

수소생산에 사용한 샘플에는 모두 PHEMD 물질 0.5 μmol , DMA 2 mL, DMF 8 mL, H_2O 2 mL 가 포함되었다. 20 ml 바이알에 혼합용액을 넣어주었고 아르곤가스를 연속적으로 주입시켜 주면서 바이알과 가스 크로마토그래피 (Agilent 7890A)의 루프를 30 분간 아르곤으로 충전시켜 주었다. 샘플은 300 W Xe lamp 에 400 nm 이하의 파장을 차단하는 필터를 장착하여 광조사하였고 30 분마다 한번씩 자동으로 2 ml 의 샘플 루프에 주입된 기체안에 포함된 수소의 양을 측정하여 단위 시간당 발생하는 수소의 양을 기록하였다. Molecular sieve 5A 칼럼을 사용하였고 496 ppm H_2 가 포함된 혼합가스를 표준 가스로 사용하여 보정하였다.

측정 장비

흡광 스펙트럼은 Shimadzu UV-1650-PC 를 사용하여 250 부터 900 nm 까지 측정하였다. 발광 스펙트럼은 PTI QuantaMaster 40 spectrofluorometer 를 사용하여 450 부터 850 nm 까지 측정하였다. 순환전압전류법을 이용한 실험은 Princeton Applied Research Potentiostat / Galvanostat Model 273A 을 사용하여 측정하였다. Glassy-carbon 작용 전극, 백금 상대 전극, Ag/Ag⁺ 기준전극을 사용하였다. 질소로 샘플을 충전시킨 후 acetonitrile 용액에서 TBAPF₆ 를 지지 전해질로 사용하였고 100mV/s 의 스캔 속도로 측정하였다. Time-Correlated Single Photon Counting (TCSPC) 실험은 PicoQuant NanoHarp 250 을 사용하여 측정하였고 자료 분석은 PicoQuant Fluofit 소프트웨어를 사용하였다.

DFT 계산

PHEMD 물질들의 기저 상태의 에너지 준위를 density functional theory (DFT)의 B3LYP level 로 계산하였다. 모든 계산은 Gaussian 09 를 통해 이루어졌다.

4.3 결과 및 논의

4.3.1 수소생산실험

수소생산 실험은 모두 DMF/H₂O 혼합 용액 내에서 진행되었고, TON (turnover number)과 TOF (turnover frequency, h⁻¹)는 Rh 에 두 개의 electron 이 전달되는 과정을 한번의 회전(turnover)으로 산정하여 계산하였다. Figure 4.1 을 보면 연결 리간드의 길이가 늘어난 triad 를 사용할수록 TON 은 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 이러한 결과는 초기 TOF 의 차이로 나타나는 광 분해 과정 속도의 차이가 아닌 분자의 안정성 차이에 의한 결과임을 그래프를 통해 알 수 있다. 실제로 계산된 초기 TOF 는 Ir₂Rh420, Ir₂Rh440, Ir₂Rh460 에 대해서 각각 46 h⁻¹, 49 h⁻¹, 48 h⁻¹로 오차범위 내에서 비슷한 정도이지만 연결 리간드가 길어질수록 분자안정성이 떨어지고 초기의 수소생산속도가 유지 되는 시간의 차이가 생겼다. 결과적으로 95 h 동안 빛을 조사했을 때 각각 1520, 1000, 650 의 TON 을 기록하였다

Bpy 에 연결 리간드의 알킬사슬이 연결된 위치가 다른 Ir₂Rh420, Ir₂Rh520, Ir₂Rh620 은 40 시간동안 빛을 조사했을 때 각각 890, 180, 60 의 TON 를 기록하였고 TOF 에 대해서는 각각 45 h⁻¹, 44 h⁻¹, 18 h⁻¹로 Ir₂Rh620 만 다른 두 물질과 달라진 모습을 보여 주었다. Ir₂Rh520 의 경우 Ir₂Rh420 과 초기 TOF 는 비슷하지만 분자안정성의 차이로 TON 의 차이가 발생하였다. Ir₂Rh420 이 15 일동안 수소를 생산한 것에 반해 Ir₂Rh520 은 10 시간 이내에 수소생산 활성도가 거의 없어졌고 Ir₂Rh620 은 이보다 더 짧은 5 시간 이내에 수소생산 능력을 상실하였다.

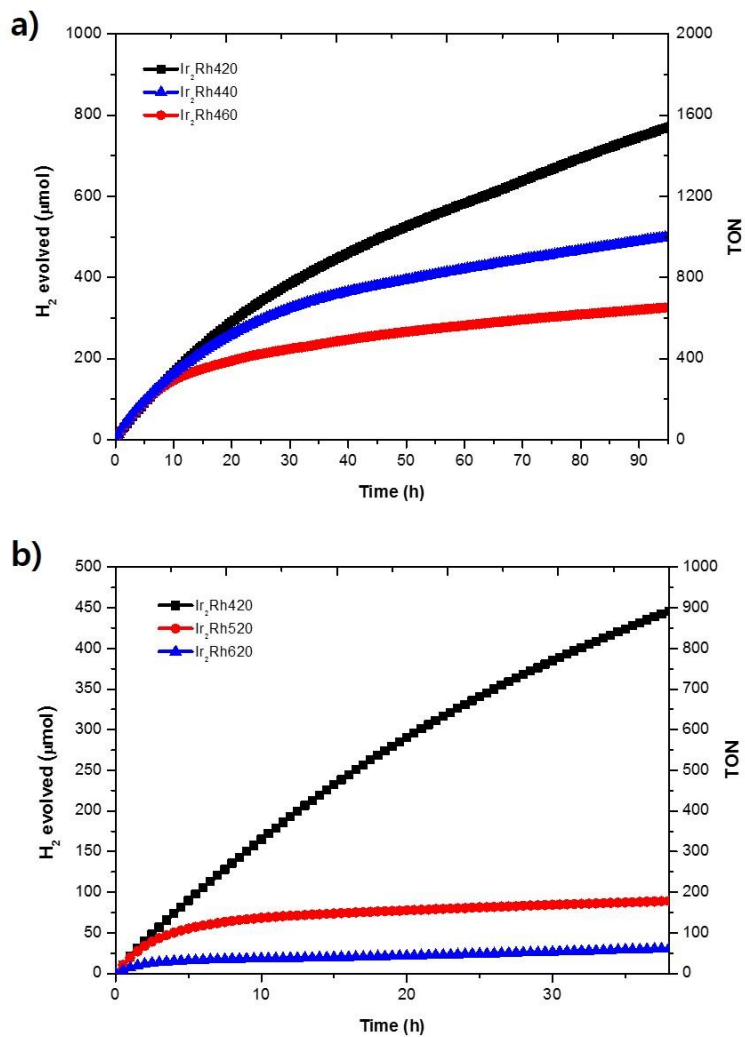


Figure 4.1 시간에 따른 PHEMD 물질들의 수소 생산 그래프. 20 ml 바이알에 0.5 μmol PHEMD, 2 ml H_2O , 2 ml DMA, 8 ml DMF 를 넣고 400 ml 이하 빛 차단필터를 착용한 300 W Xe 램프로 빛을 조사.

4.3.2 전기화학적 성질

Ir44dmbpy, Rh44dmbpy, Ir₂Rh420, Ir₂Rh440, Ir₂Rh60, Ir₂Rh520, Ir₂Rh620 의 전기화학적 특성을 순환전압전류법 (cyclic voltammetry)을 통해 측정하였다. Figure 4.2 는 전압에 따른 전류의 변화를 측정한 그래프이고 각각의 특징적인 봉우리가 나타나는 지점을 table 4.1 에 표기하였다. 양 전위에서 나타나는 산화과정은 Ir₂Rh420 의 경우 1.02 V ($E_{1/2}$) 에서 Ir44dmbpy 의 한 개의 전자가 참여하는 가역적인 산화 과정과 같은 전류의 변화가 나타났고 산화과정에 의한 전류의 변화량을 살펴 보았을 때 두 개의 Ir 착체에 의한 산화과정이 겹쳐져 있는 형태임을 알 수 있다. 다섯가지 triad 모두 마찬가지로 Ir44dmbpy 의 산화과정과 비슷한 지점에서 전류의 변화가 나타났고 전류의 변화 정도는 Ir₂Rh420 과 비슷한 정도임을 확인하였다. 음전위에서 나타나는 환원과정도 triad 물질 모두 Rh44dmbpy 의 첫번째 환원과정이 나타나는 -0.92 V 와 비슷하게 각각 -0.94 ~ -0.99 V 사이의 지점에서 첫번째 환원 과정이 나타났고 이것은 Rh^{III} 에서 Rh^I 로 변하는 환원 과정임을 알 수 있다. Triad 물질 모두 연결된 구조에 의해 전기 화학적 특성이 변하지 않고 Ir 과 Rh 착체의 특성이 각각 독립적으로 나타남을 알 수 있다.

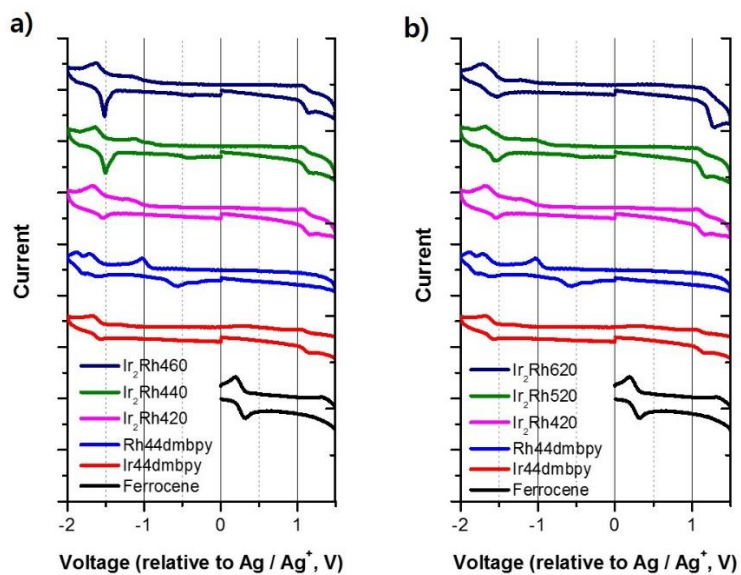


Figure 4.2 PHEMD 물질들의 순환전압전류법 측정. 각 물질은 0.1 M TBAPF₆이 포함된 MeCN 으로 50 μ M 샘플을 만들었고 100 mV/s 의 스캔속도로 측정.

Table 4.1 PHEMD 물질들의 전기 화학적 준위.

| Complexes | 산화과정 | 환원과정 |
|-----------------------|---|--|
| | Ir ^{III} /Ir ^{II} (E _{1/2} /V) | Rh ^{III} →Rh ^I (E _p /V) |
| Ir44dmbpy | 1.02 | |
| Rh44dmbpy | | -0.92 |
| Ir ₂ Rh420 | 1.02 | -0.97 |
| Ir ₂ Rh440 | 1.05 | -0.98 |
| Ir ₂ Rh460 | 1.03 | -0.99 |
| Ir ₂ Rh520 | 1.03 | -0.94 |
| Ir ₂ Rh620 | 1.1 | -0.97 |

4.3.3 광물리적 성질

Figure 4.3 는 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, $\text{Ir}_2\text{Rh440}$, $\text{Ir}_2\text{Rh460}$, $\text{Ir}_2\text{Rh520}$, $\text{Ir}_2\text{Rh620}$ 의 흡광 스펙트럼이다. $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 은 chapter 3 에서 논의한 것과 같이 Ir44dmbpy 와 Rh44dmbpy 의 선형결합에 의한 흡광 스펙트럼과 일치하는 결과를 보여주었다. $\text{Ir}_2\text{Rh440}$ 과 $\text{Ir}_2\text{Rh460}$ 도 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 과 거의 차이가 없는 흡광 스펙트럼을 보이고 있고 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 과 같이 분자 내에서 Ir 과 Rh 착체의 전기적 특성이 독립적으로 나타나는 것을 알 수 있다. $\text{Ir}_2\text{Rh520}$ 과 $\text{Ir}_2\text{Rh620}$ 은 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 과는 다른 흡광 스펙트럼을 갖는다. Ir 과 Rh 의 리간드 구조가 Ir44dmbpy , Rh44dmbpy 와는 다르기 때문에 다성분 시스템의 흡광 스펙트럼과 직접적으로 비교하기는 어려웠다. 한편 흡광 스펙트럼의 형태는 다르지만 광조사 조건인 400nm 이상의 파장에서는 흡광계수($\epsilon < 8 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)값이 거의 일치하기 때문에 수소생산 조건에서 흡광량에 의한 차이는 없다고 볼 수 있다.

먼저 연결 리간드의 길이를 조절한 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, $\text{Ir}_2\text{Rh440}$, $\text{Ir}_2\text{Rh460}$ 에 대해 살펴보았다. Figure 4.4-a)와 b)는 $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, $\text{Ir}_2\text{Rh440}$, $\text{Ir}_2\text{Rh460}$ 의 발광 스펙트럼이다. $\text{Ir}_2\text{Rh420}$ 과 마찬가지로 $\text{Ir}_2\text{Rh440}$ 과 $\text{Ir}_2\text{Rh460}$ 에서 소광현상이 관찰되었다. $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, $\text{Ir}_2\text{Rh440}$, $\text{Ir}_2\text{Rh460}$ 은 Ir44dmbpy 의 발광세기에 비해서 각각 80%, 37%, 32% 감소한 정도의 발광현상을 보여주었다. 이것은 앞서 설명했던 것과 같이 발광에 참여할 수 있는 전자 중 일부가 기저상태로 소광 (quenching) 되지 않고 전자를 받아 들일 수 있는 Rh 착체쪽으로 전자가 전달되어 나타나는 현상이다. 이렇게 소광되는 정도는 광 유도 전자전달(photo-induced electron transfer)의 효율과 연관 지어 설명할 수 있고 소광되는 정도가 클수록 광 유도 전자전달이 효율적으로 일어난다고 볼 수 있다.⁸ Figure 4.4-b)에서 볼 수 있듯이

최대발광세기가 나타나는 파장이 Ir44dmbpy, Ir₂Rh420, Ir₂Rh440, Ir₂Rh460 에 대해 각각 575nm, 587nm, 584nm, 582nm 로 연결 리간드의 길이가 짧아 질수록 적색이동(red shift)하는 모습이 보인다. 각 금속간의 거리가 가까워 짐에 따라 연결 리간드쪽에서 전자가 비편재화되며 나타나는 모습으로 보이지만 장파장의 Ir₂Rh420 과 단파장 의 Ir₂Rh460 의 최대발광 파장이 5nm 정도밖에 다르지 않기 때문에 금속간의 영향은 연결 리간드의 길이에 따라 큰 차이는 없다고 할 수 있다. Figure 4.5-a)는 Ir44dmbpy, Ir₂Rh420, Ir₂Rh440, Ir₂Rh460 의 TCSPC 실험 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 이것을 바탕으로 계산된 각 물질이 들뜬 상태의 평균 수명은 각각 470, 110, 240, 280ns 이고 S1 식을 바탕으로 전자전달 속도를 구해볼 수 있었다. Ir44dmbpy 의 들뜬 상태의 수명을 τ^o 로 산정하였고, Ir₂Rh420, Ir₂Rh440, Ir₂Rh460 의 광 유도 전자

$$k(et) = \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau^o} \quad (S1)$$

전달속도는 각각 $7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $2.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 로 계산되었다. 소광 실험결과와 TCSPC 실험결과를 통해 연결 리간드의 길이가 짧아짐에 따라 광 유도 전자전달의 속도가 빨라짐을 알 수 있었다.

또 한가지 생각해 볼 수 있는 것은 Ir-Rh-Ir triad 의 수소생산 과정에서 속도결정단계는 Ir 착체에서 Rh 착체쪽으로 전자가 전달되는 과정이 아니라 Rh 착체쪽에서 수소화물을 생성하고 수소를 발생시키는 과정이라는 것이다. 광 분해과정은 DMA로부터 Ir 에 전자를 전달하는 과정과 Ir*나 Ir^{II} 상태에서 Rh 으로 전자를 전달하는 과정 그리고 Rh 착체에서 수소화물을 형성하고 수소를 직접적으로 만드는 과정과 같이 세가지 주요한 과정을 포함한다. 이러한 과정 중 DMA로부터 전자전달 과정의 경우 다성분 시스템도 같은 양의 DMA 를 사용하기 때문에 DMA 에서 전자가 전달되는 과정이 속도결정단계가 된다면 다성분 시스템과 Ir-Rh-Ir triad 의

초기 TOF 가 같아야 하기 때문에 이 과정은 속도결정단계가 아니라고 볼 수 있다. 다음으로 Ir 착체에서 Rh 착체로 전자가 전달되는 과정의 경우 앞선 수소생산 실험을 통해 살펴보았듯이 연결 리간드의 길이를 늘려 광 유도 전달속도를 달리하였음에도 초기 TOF 의 차이는 거의 없었다. 따라서 Ir-Rh-Ir triad 구조를 이룬 상태에서는 이 과정도 속도결정 단계라고 볼 수 없다. 결과적으로 금속들끼리 연결된 구조에서는 광유도 전자전달 속도가 충분히 빠른 상태이고 남은 과정인 Rh 착체에서 수소화물을 형성하고 수소를 발생시키는 과정이 속도를 결정하는 단계가 되게 되는 것이다.

다음으로 연결 리간드의 알킬사슬이 연결된 위치를 조절한 $\text{Ir}_2\text{Rh}420$, $\text{Ir}_2\text{Rh}520$, $\text{Ir}_2\text{Rh}620$ 물질에 대하여 살펴보았다. Figure 4.4-c)와 d)는 $\text{Ir}_2\text{Rh}420$, $\text{Ir}_2\text{Rh}520$, $\text{Ir}_2\text{Rh}620$ 의 발광 스펙트럼이다. 먼저 정규화된 발광 스펙트럼인 Figure 4.4-d)를 살펴보면 최대발광세기가 나타나는 파장이 $\text{Ir}_2\text{Rh}420$, $\text{Ir}_2\text{Rh}520$, $\text{Ir}_2\text{Rh}620$ 에 대해 각각 587nm, 574nm, 552nm 로 30nm 정도 달라졌다. 발광현상이 나타나는 감광제의 보조리간드의 형태가 다르기 때문에 달라진 것으로 보인다. 소광현상에 대해서는 5,5'-dmbpy 와 6,6'-dmbpy 를 보조리간드로 갖는 $\text{Ir}55\text{dmbpy}$, $\text{Ir}66\text{dmbpy}$ 와 발광세기를 비교하여야 하기에 정량적으로 나타낼 수 없다. 하지만 $\text{Ir}_2\text{Rh}520$ 은 $\text{Ir}_2\text{Rh}420$ 과 비교해 봤을 때 비슷한 발광세기를 갖는 것으로 미루어 보아 소광현상이 $\text{Ir}_2\text{Rh}420$ 과 비슷한 정도로 나타나는 것으로 보인다. 반면에 $\text{Ir}_2\text{Rh}620$ 은 $\text{Ir}44\text{dmbpy}$ 보다 오히려 큰 발광세기를 갖는 것을 볼 수 있다. Figure 4.5-b)에 나타난 TCSPC 결과도 이와 비슷한 경향성을 보인다. 이것도 마찬가지로 Ir 착체의 보조리간드의 형태가 다르기 때문에 들뜬 상태의 평균수명을 통한 비교가 어렵다. 하지만 $\text{Ir}_2\text{Rh}520$ 에서는 $\text{Ir}_2\text{Rh}420$ 과 같이 광유도 전자전달 현상에 의해 들뜬 상태의 수명이 짧아진 부분이 나타나는 것을 관찰되었고 $\text{Ir}_2\text{Rh}620$ 의

경우에는 이러한 현상이 보이지 않는다. 이것으로 미루어 보아 Ir₂Rh520 은 Ir₂Rh420 과 같이 분자내의 전자전달이 가능하지만 Ir₂Rh620 은 가능하지 않다고 볼 수 있다. 결과적으로 소광실험과 TCSPC 실험결과로 미루어 보았을 때 Ir₂Rh620은 연결된 구조를 통한 광유도 전자전달이 활발히 이뤄지지 않는 것으로 보인다. 이것은 Ir₂Rh620 이 Ir₂Rh420 과 Ir₂Rh520 에 비해 초기 TOF 값이 낮게 나타나는 것을 설명해 준다.

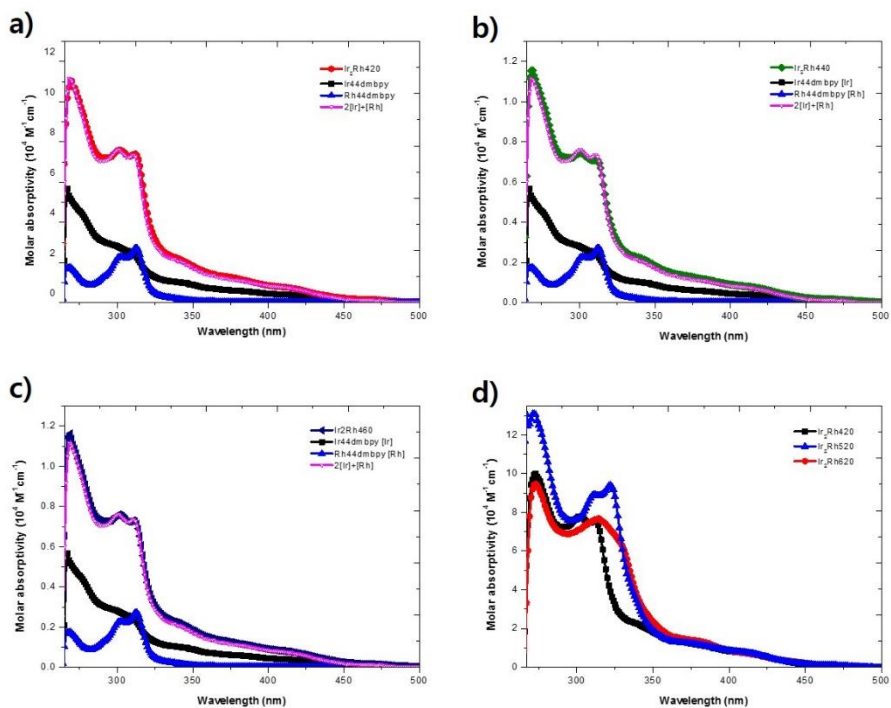


Figure 4.3 PHEMD 물질들의 흡광 스펙트럼. a) $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, b) $\text{Ir}_2\text{Rh440}$, c) $\text{Ir}_2\text{Rh460}$ 의 흡광 스펙트럼과 $2[\text{Ir}] + [\text{Rh}]$ 의 흡광계수 합을 계산하여 함께 표기. d) $\text{Ir}_2\text{Rh420}$, $\text{Ir}_2\text{Rh520}$, $\text{Ir}_2\text{Rh620}$ 의 흡광 스펙트럼이다. DMF를 용매로 사용하여 측정.

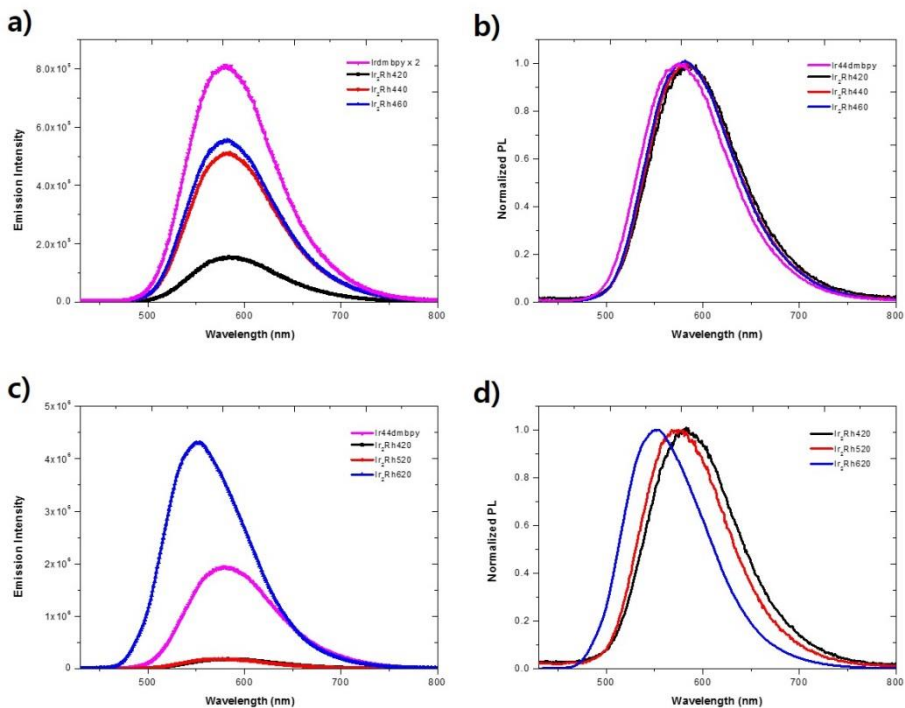


Figure 4.4 PHEMD 물질들의 발광 스펙트럼. a) 50 μ M Ir₂Rh420, 50 μ M Ir₂Rh440, 50 μ M Ir₂Rh460 과 100 μ M Ir44dmbpy 의 발광 스펙트럼이고 b)는 이것의 정규화된 그래프. c) 50 μ M Ir₂Rh420, 50 μ M Ir₂Rh520, 50 μ M Ir₂Rh620 과 100 μ M Ir44dmbpy 의 발광 스펙트럼이고 d)는 이것의 정규화된 그래프. DMF 를 용매로 사용하여 측정.

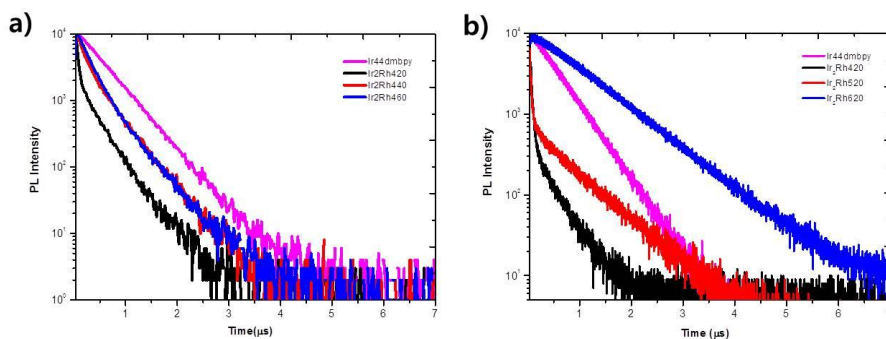


Figure 4.5 PHEMD 물질들의 TCSPC 측정 결과. DCM 을 용매로 사용하여 측정.

Table 4.2 PHEMD 물질들의 주요한 광 물리적 특성.

| Entry | λ_{\max} | Emission quenching | Average Life Time (μs) | Electron Transfer Rate |
|-----------|------------------|--------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| Ir44dmbpy | 575nm | | 0.47 | |
| Ir2Rh420 | 587nm | 80% | 0.11 | $7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ |
| Ir2Rh440 | 584nm | 37% | 0.24 | $2.1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ |
| Ir2Rh460 | 582nm | 32% | 0.28 | $1.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ |
| Ir2Rh520 | 574nm | | 0.56 | |
| Ir2Rh620 | 552nm | | 0.85 | |

4.3.4 광 분해 실험

연결 리간드의 길이 변화는 수소생산결과를 통해 알 수 있듯이 수소생산과정에서 분자의 안정성에 영향을 준다. 연결 리간드의 길이가 길어질수록 수소를 생산할 수 있는 지속력이 떨어지고 TON 이 감소하였다. 이러한 분자안정성의 차이가 어디에서 기인하는지 살펴보기 위해 광 분해 실험을 수행하였다. 수소생산 실험조건과 같이 DMA 를 희생시약으로 사용하였을 때 300~400nm 의 흡광스펙트럼을 살펴보기 어렵기 때문에 TEA/DMF/H₂O 조건에서 광 분해 실험을 수행하였다. (Figure 4.6) 실험결과 277nm, 310nm 그리고 400nm 부근에서 스펙트럼의 변화가 관찰되었다. 310nm 와 400nm 부근에서의 흡광 스펙트럼의 변화는 Rh^{III}에서 Rh^I로 변할 때 나타나는 스펙트럼의 변화이다.⁹ 그리고 277nm 에서의 흡광도의 감소는 Ir 착체쪽의 분해에 의한 현상임을 Ir44dmbpy 의 광분해 실험을 통해 알 수 있었다. 이러한 Ir 착체의 분해 현상이 Ir₂Rh440 과 Ir₂Rh460 에서는 관찰되지만 Ir₂Rh420 에서는 관찰되지 않는 것으로 미루어 보아 수소생산결과에 나타난 안정성의 차이는 Ir 착체의 분해에 의한 것으로 볼 수 있다. 이것을 통해 광 유도 전자전달 속도 향상에 따라 Ir 금속 착체의 들뜬 상태가 빠르게 소모되고 Ir 의 안정성이 증가하여 비교적 지속적인 수소생산이 가능했다는 것을 설명할 수 있다.

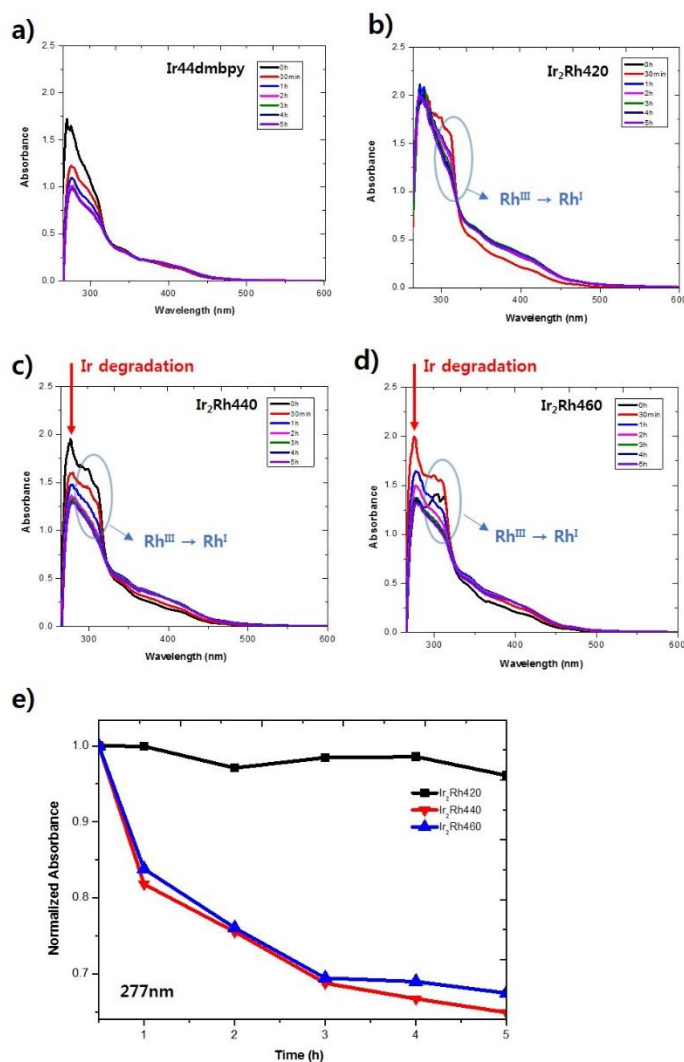


Figure 4.6 광 분해를 통한 PHEMD 물질들의 흡광 스펙트럼 변화. 8 ml DMF, 2 ml H₂O, 2 ml TEA 와 0.5 μ mol 의 a) Ir₄₄dmbpy, b) Ir₂Rh420, c) Ir₂Rh440, d) Ir₂Rh460 를 20ml 바이알에 넣고 400ml 이하 빛 차단필터를 착용한 300 W Xe 램프로 빛을 조사하여 시간에 따른 흡광 스펙트럼의 변화를 살펴봄. e) 277 nm 에서 PHEMD 물질들의 흡광 계수가 변화하는 양상을 정규화하여 나타냄.

4.3.5 DFT 계산

Figure 4.7은 Ir₂Rh420, Ir₂Rh440, Ir₂Rh460의 LUMO 부터 LUMO+5 까지에 해당하는 에너지 준위와 해당에너지 준위의 분자 오비탈 형태를 나타낸 것이다. Ir₂Rh440과 Ir₂Rh460의 경우 Ir₂Rh420과 에너지 준위와 오비탈의 형태가 크게 차이가 나지 않았지만 Ir₂Rh520 과 Ir₂Rh620은 알킬사슬이 보조리간드에 연결된 위치에 따라 조금씩 달라진 형태를 보이고 있다. 특징적으로 살펴볼 부분은 Ir의 π 오비탈과 Rh의 $d(x^2-y^2)$ 반결합성 오비탈이다. 감광제인 Ir이 들뜨게 되면 보조리간드 쪽에 전자구름을 형성하게 되고 Ir₂Rh420, Ir₂Rh440의 LUMO +2, LUMO +3 에 해당하는 오비탈과 Ir₂Rh620의 LUMO +4, LUMO +5와 같은 형태의 오비탈을 구성한다. 이러한 Ir의 π 오비탈 주변에는 Rh의 $d(x^2-y^2)$ 반결합성 오비탈이 관찰되는데 이것은 Rh 금속과 연결 리간드간의 결합을 약하게 하는 요인이 된다. Rh의 $d(x^2-y^2)$ 반결합성 오비탈은 Ir₂Rh420, Ir₂Rh520, Ir₂Rh620에 대해서 각각 LUMO+4, LUMO+4, LUMO+2에 분포하며 Ir의 π 오비탈과 각각 +0.13eV, +0.05eV, -0.48eV 만큼 떨어진 위치에 에너지 준위를 형성한다. 이러한 에너지 준위 차이를 고려했을 때 Ir₂Rh420보다 Ir₂Rh520이 Ir의 π 오비탈에서 Rh의 $d(x^2-y^2)$ 반결합성 오비탈로 전이되기 용이하고 Ir₂Rh620의 경우 Rh의 $d(x^2-y^2)$ 반결합성 오비탈이 오히려 더 낮은 에너지 준위에 분포하기 때문에 열역학적으로 쉽게 전자가 전이될 수 있다. $d(x^2-y^2)$ 반결합성 오비탈에 대한 접근성은 Rh쪽 결합의 안정성과 반비례 하게 되고 Ir₂Rh420에 비해 Ir₂Rh520, Ir₂Rh620의 분자 안정성이 떨어지게 된다, 이러한 경향성은 수소생산 과정에서 Ir₂Rh520과 Ir₂Rh620의 수소생산 활성도가 감소하는 것과 일치하고 연결 리간드의 알킬사슬이 연결된 위치의 변화는 분자오비탈의 에너지 준위를 변화시켜 Rh쪽의 안정성에 영향을 주었다고 볼 수 있다.

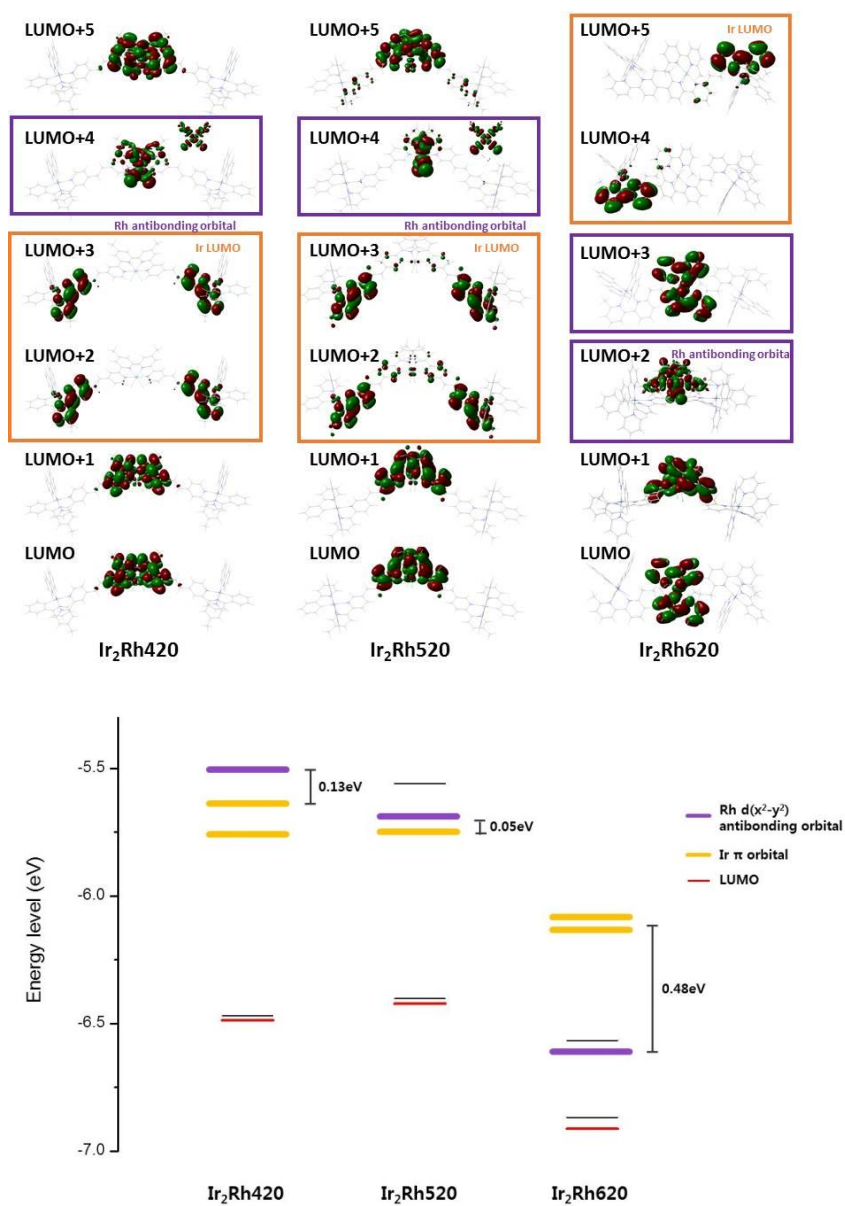


Figure 4.7 DFT로 계산된 Ir₂Rh420, Ir₂Rh520, Ir₂Rh620의 LUMO ~ LUMO+5 까지의 에너지 준위와 분자 오비탈의 형태.

4.4 결론

연결 리간드의 구조에 따른 PHEMD 의 수소생산 능력의 변화를 살펴보기 위해 두 가지 방향으로 Ir-Rh-Ir triad 물질들을 합성하고 평가하였다.

첫번째로 연결 리간드의 길이를 조절하여 Ir 감광제와 Rh 촉매간의 광 유도 전자전달 속도를 변화시킨 Ir₂Rh420, Ir₂Rh440, Ir₂Rh460 을 합성하였다. 광유도 전자전달 속도가 빠른 Ir₂Rh420 이 다른 Ir₂Rh440, Ir₂Rh460 에 비해 안정한 모습을 보여주었다. 이것은 Ir₂Rh420 에서는 불안정한 Ir 의 들뜬상태(PS*, PS⁻)에서 Rh 으로 빠르게 전자를 전달할 수 있기 때문에 분자의 안정성이 상대적으로 오래 유지 될 수 있었기 때문이라고 생각하였고 광 분해 실험을 통해 이것을 확인하였다.

두번째로 연결 리간드의 알킬사슬 연결위치를 달리한 Ir₂Rh420, Ir₂Rh520, Ir₂Rh620 을 합성하였다. Ir₂Rh420 에 비해 Ir₂Rh520 과 Ir₂Rh620 의 수소생산 과정에서 분자 안정성이 낮은 결과를 얻었다. DFT 계산을 통해 연결위치의 변화가 분자 오비탈 준위를 변화시킴으로 나타나는 Rh 의 반결합성 오비탈과 Ir 의 π 오비탈간의 접근성 차이가 Rh 의 안정성에 영향을 주었다는 결론을 내릴 수 있었다.

결론을 내리면 이 연구를 통해 Ir-Rh-Ir triad 의 연결 리간드 길이 변화와 알킬사슬 연결위치 변화는 수소생산 속도에 영향을 주기 보다 Ir-Rh-Ir triad 의 수소생산 안정성에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 길이의 변화는 Ir 착체의 안정성에 영향을 주고 알킬사슬 연결위치의 변화는 Rh 착체의 안정성에 영향을 준다는 결론을 내릴 수 있었다.

4.5 참고문헌

1. H. Ozawa, K. Sakai, Chemical communications 2011, 47, 2227-2242.
2. M. N. Collomb, A. Deronzier, European Journal of Inorganic Chemistry 2009, 2009, 2025-2046.
3. C. V. Suneesh, B. Balan, H. Ozawa, Y. Nakamura, T. Katayama, M. Muramatsu, Y. Na 가스 awa, H. Miyasaka, K. Sakai, Physical Chemistry Chemical Physics 2014, 16, 1607-1616.
4. S. Jasimuddin, T. Yamada, K. Fukuju, J. Otsuki, K. Sakai, Chemical communications 2010, 46, 8466-8468.
5. T. A. White, B. N. Whitaker, K. J. Brewer, Journal of the American Chemical Society 2011, 133, 15332-15334.
6. M. T. Indelli, C. Chiorboli, L. Flamigni, L. De Cola, F. Scandola, Inorganic chemistry 2007, 46, 5630-5641.
7. Nonoyama, M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 767.
8. S. Masaoka, Y. Mukawa, K. Sakai, Dalton transactions 2010, 39, 5868-5876.
9. Q. G. Mulazzani, S. Emmi, M. Z. Hoffman, M. Venturi, Journal of the American Chemical Society 1981, 103, 3362-3370.

ABSTRACT

Study on Cyclometalated Iridium Photosensitizers Containing Single-Component Photocatalyst Water Reduction System

Youngkwang Kim

Department of Materials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

The development of clean and renewable energy sources as alternative to fossil fuels is essential to meet the huge worldwide energy demand for the future. One promising energy carrier is molecular hydrogen (H_2) that can be consumed in presence of oxygen producing just water. H_2 can produce 2.7 times more energy (120 MJ) than the gasoline that can produce 1 kg of energy (44.4 MJ). For this reason, the hydrogen energy is attracting attention as an eco-friendly alternative energy.

Since hydrogen is present in a form combined with other elements, the method of producing hydrogen currently used is to extract the hydrogen from the compounds. Concomitantly, about 96% of the worldwide production of hydrogen is ensured by steam reforming of natural gas, oil or coal. However, these methods have fundamental limitations due to the use of fossil fuels. Therefore, artificial photosynthetic system is attracting attention as a method for producing hydrogen, using solar energy and water which is the infinite energy sources.

Water reduction system comprises light absorbing photosensitizer (PS), Water reduction catalyst (WRC) which directly participate in hydrogen production and sacrificial reagent (SR) as electron donor. Electron transfer rate is an important factor which is associated with the efficiency of the system. Electron transfer between these components generally depends on the diffusional collision in the solvent. To ensure efficient electron transfer between PS and WRC, Ken Sakai group and co-workers reported Ru-Pt dyad and they named it photo-hydrogen-evolving molecular device (PHEMD). Various single-component photocatalysts designed by coupling PS and WRC with bridging ligand after this pioneering study.

In this regard, this thesis comprised with PHEMDs which enables direct electron transfer between the photosensitizer and water reduction catalyst through covalent bond. The Ir complex which showed better photosensitizing ability than Ru complex was used as a photosensitizer. Pt and Rh catalysts which performed well when used in conjunction with a Ir photosensitizer were used separately as a water reduction catalyst.

In chapter 2, a series of Ir-Pt dyad and Ir-Rh dyad have been synthesized as PHEMDs in order to investigate the supramolecule species property and the large molecular property. $\text{Ir(ppy)}_2(420)\text{PtCl}_2$ (Ir420Pt) which had supramolecule species property showed 10 times higher photocatalytic activity than $\text{Ir(ppy)}_2(23\text{dpp})\text{PtCl}_2$ (Ir23dppPt), $\text{Ir(ppy)}_2(25\text{dpp})\text{PtCl}_2$ (Ir25dppPt) and $\text{Ir(ppy)}_2(\text{bpm})\text{PtCl}_2$ (Ir bpmPt) that had revealed large molecules. The electrical properties of Ir and Pt component of the latter species have changed compared to precursor. That would have deteriorated the photosensitizing ability and catalytic activity. On the other hand, Hydrogen production activity of $\text{Ir(ppy)}_2(420)\text{Rh}(44\text{dmbpy})\text{Cl}_2$ (IrRh420) which had supramolecule species property was not as good as expected result. We thought that it could be associated with hydrogen production process of Rh complex.

In chapter 3, $\{\text{Ir(ppy)}_2(420)\}_2\text{RhCl}_2$ (Ir₂Rh420) have been synthesized as Ir-Rh-Ir triad PHEMD and compared with IrRh420 and multi-components system which comprises Ir44dmbpy and Rh44dmbpy. Achieving 2600 turnover number (TON), Ir₂Rh420 triad showed enhanced photocatalytic activity than

IrRh420 dyad (TON = 70) and multi-components system (TON = 160).

In chapter 4, two series of Ir-Rh-Ir triad have been synthesized with modifying bridging ligand structure. In the first series of Ir-Rh-Ir triads, photo-induced electron transfer rates were controlled by adjusting the length of the bridging ligand. Ir₂Rh420 showed more enhanced photocatalytic stability than {Ir(ppy)₂(440)}₂RhCl₂ (Ir₂Rh440) and {Ir(ppy)₂(460)}₂RhCl₂ (Ir₂Rh460). As the unstable PS⁻ state is involved in Ir complex dissociation, fast photo-induced electron transfer behavior could make photocatalyst stable. In the second series of Ir-Rh-Ir triads, Ir₂Rh420, {Ir(ppy)₂(520)}₂RhCl₂ (Ir₂Rh520), {Ir(ppy)₂(620)}₂RhCl₂ (Ir₂Rh620) have been synthesized with controlling the linking position of alkyl chain in bridging ligand. Ir₂Rh520 and Ir₂Rh620 showed lower photocatalytic stability than Ir₂Rh420. From the DFT calculation, we concluded that the stability of Rh unit in PHEMDs affected the efficiency of hydrogen production.

Keywords : Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Device, Ir photosensitizer, Rh catalyst, Pt catalyst, water reduction.

Student Number : 2013-23816

List of Presentation

1. Dong Ryeol Whang, Seung Chan Ryu, **Youngkwang Kim**, and Soo Young Park, “Supramolecularly-Caged Ir(III) Photosensitizers for Highly Efficient Photocatalytic Water Reduction”, **The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience-2013**, November 24-27, 2013, Seoul National University, Korea.
2. **Youngkwang Kim**, Dong Ryeol Whang , Soo Young Park, “Structural Control on Ir(III)-Pt(II) Dyads for Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Devices”, **CNRS-EWHA Winter School 2014**, January 27-31, 2014, University of Strasbourg, France
3. **Youngkwang Kim**, Dong Ryeol Whang , Soo Young Park, “Structural Control on Ir(III)-Pt(II) Dyads for Photo-Hydrogen-Evolving Molecular Devices”, **2014 The 3rd KOREA-FRANCE Joint Symposium/EWHA University**, June 24, 2014, EWHA University, Korea.